

# **UNIVERSIDAD DE SEVILLA**

## **FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola**



### **DINÁMICA DE LOS PLAGUICIDAS EN LA NARANJA. ESTUDIO DE LA DEGRADACIÓN DE LOS PLAGUICIDAS EN LA CÁSCARA, PULPA Y ZUMO DE LA NARANJA.**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR**

**José María García Gómez**

**Bajo la dirección de los doctores**

**Dra. Dña. M<sup>a</sup> ELENA FERNÁNDEZ BOY,  
Dr. D. ISIDORO GÓMEZ PARRALES**

**Sevilla, 2015**





## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero agradecer a todas aquellas personas que con su ayuda han colaborado en la realización del presente trabajo, en especial a Dña. Maria José Calvo Rodríguez y a D. Francisco Luís García Guzmán.

Así mismo quiero agradecer a los directores de esta investigación, la Doctora. Dña. M<sup>a</sup> Elena Fernández Boy y el Doctor. D. Isidoro Gómez Parrales por la orientación, el seguimiento y la supervisión de la misma

También quiero dar las gracias a D. Francisco Garrido Cortés y D. José M<sup>a</sup> Garrido Cortés de la empresa C+E Analítica, S.L., por permitirme trabajar y realizar todo el trabajo experimental de esta investigación en sus instalaciones.

Un agradecimiento muy especial a mi familia, por la paciencia mostrada desde mis inicios en los estudios universitarios, su cariño durante todos estos años y su ánimo constante.

A todos ellos y a todos mis amigos, muchas gracias.



A Lola



## INDICE.

	<b>Pag.</b>
INDICE.....	1
INDICE DE FIGURAS.....	5
INDICE DE TABLAS.....	7
INDICE DE SIGLAS.....	9
INTRODUCCION.....	11
1. LA NARANJA.....	13
1.1. Historia y origen de los cítricos.....	13
1.2. Características de los cítricos.....	15
1.3. Producción de cítricos en España.....	18
2. LOS PLAGUICIDAS.....	21
2.1. Desarrollo histórico del uso de plaguicidas en la agricultura.....	22
2.2. Clasificación.....	24
2.3. Usos de los plaguicidas.....	25
2.4. Fuente de los plaguicidas en el medio ambiente.....	26
2.5. Movimiento y destino de los plaguicidas en el ambiente.....	27
2.6. Tratamientos post-cosecha.....	30
2.7. Límites máximos de residuos y marco legal.....	30
3. FUNDAMENTOS DE LA CROMATOGRAFÍA GASEOSA CON ANALIZADOR DE MÁSAS-MÁSAS (CG-MsMs).....	35
3.1. Cromatografía Gaseosa.....	35
3.2. Cromatografía Gaseosa con analizador de masas, trampa iónica.....	39
4. OPTIMIZACIÓN DE LA EXTRACCIÓN DE PLAGUICIDAS.....	45

5. VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA.....	47
6. ANTECEDENTES.....	49
6.1. Trabajos enfocados en la metodología. ....	50
6.2. Trabajos enfocados en los plaguicidas en el medio ambiente y/o su persistencia.....	52
7. JUSTIFICACIÓN.....	55
OBJETIVOS.....	57
8. OBJETIVOS.....	59
MATERIALES Y MÉTODOS. ....	61
9. MATERIALES. ....	63
9.1. Plaguicidas.....	63
9.2. Muestras de naranjas. ....	65
10. DETERMINACION DE PLAGUICIDAS EN NARANJA, OPTIMIZACIÓN DE LA EXTRACCIÓN CON ACETATO DE ETILO.....	67
10.1. Toma de muestras en campo.....	67
10.2. Preparación de muestras.....	68
10.3. Preparación de rectas de calibrado.....	72
10.4. Secuencia analítica.....	75
10.5. Otros controles. ....	77
10.6. Expresión de los resultados.....	78
10.7. Método cromatográfico. ....	78
11. VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA.....	85
11.1. Definición de blanco inicial. ....	86
11.2. Límite de cuantificación. ....	87
11.3. Linealidad de la Respuesta. ....	87
11.4. Reproducibilidad, Precisión y Recuperación del método. ....	87
11.5. Selectividad y especificidad.....	89
11.6. Estimación de la incertidumbre.....	90
12. DEGRADACION DE LOS PLAGUICIDAS EN LA NARANJA (EN LABORATORIO).....	93
12.1. Degradación de los plaguicidas en la naranja en condiciones de envasado.....	95
12.2. Ensayo de degradación de los plaguicidas en la naranja en abierto. ....	97
13.- MOVILIDAD DE LOS PLAGUICIDAS EN LA NARANJA (EN CAMPO). ....	99

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	101
14. OPTIMIZACIÓN DE LA EXTRACCIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO .....	103
15. VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA.....	115
15.1. Resultados obtenidos en la validación. ....	115
15.2. Participación en intercomparativos.....	123
16. DEGRADACION DE LOS PLAGUICIDAS EN LA NARANJA (EN LABORATORIO).....	127
16.1. Degradación de los plaguicidas en la naranja en condiciones de envasado.....	128
16.2. Degradación de los plaguicidas en la naranja en abierto.....	135
17. MOVILIDAD DE LOS PLAGUICIDAS EN LA NARANJA EN CAMPO .....	141
CONCLUSIONES. ....	149
18. CONCLUSIONES: .....	151
BIBLIOGRAFÍA.....	155
19. BIBLIOGRAFÍA.....	157
ANEXOS .....	173
ANEXO 1. Lista de plaguicidas objeto del presente trabajo.....	175
ANEXO 2. Validación, resultados individuales. ....	191
ANEXO 3. Ensayo de degradación en condiciones de envasado. ....	269
ANEXO 4. Ensayo de degradación en abierto. ....	323





## INDICE DE FIGURAS.

	<b>Pag.</b>
Figura 1.- Origen de los cítricos y sus rutas de distribución. (Davies y Albrigo, 1994) .....	15
Figura 2.- Flor de Azahar.....	16
Figura 3.- Naranjas variedad navelina, huerta “La Jarilla”.....	17
Figura 4.- Vista aérea del patio de los naranjos de la Catedral de Sevilla y de la Mezquita de Córdoba.....	20
Figura 5.- Factores que influyen en la deriva.....	27
Figura 6.- Esquema de las vías de transformación de los plaguicidas en el medio ambiente (Trigo, 2010). .....	28
Figura 7.- Diagrama de un cromatógrafo de gases (Varian, 2000). .....	36
Figura 8.- Vista de corte del inyector de Varian 1079. (Varian, 2000) .....	37
Figura 9.- Cromatograma de gases - espectro de masas. ....	40
Figura 10.- Configuración estándar de un CG-Ms (Richmond, 2001).....	40
Figura 11.- Trampa iónica del Saturn 2000 de Varian. (Varian, 2000) .....	41
Figura 12.- Movimiento de los iones dentro de la trampa iónica (Almansi, 2001). .....	41
Figura 13.- Esquema del fotomultiplicador. (Richmond, 2001).....	43
Figura 14.- Fotomultiplicador del Saturn 2000 de Varian. ....	44
Figura 15.- Principales líneas de investigación en plaguicidas.....	49
Figura 16.- Vista aérea del huerto familiar “La Jarilla”.....	65
Figura 17.- Vista aérea de la finca agrícola “Peña la Sal”. ....	66
Figura 18.- Esquema de filtración con torunda .....	70
Figura 19.- Pasos de la preparación de la alícuota de medida.....	71
Figura 20.- Muestras preparadas para el estudio de degradación. ....	96
Figura 21.- Muestras de cáscara y naranja tal cual tras 60 días. ....	98
Figura 22.- Optimización de la extracción sólido-líquido .....	110

Figura 23.- Explicación de las tablas de resultados de la validación. ....	115
Figura 24.- Cromatograma de la cipermetrina. ....	120
Figura 25.- Cromatograma de la propargita. ....	121
Figura 26.- Explicación de las tablas de degradación de cada plaguicida en naranja en condiciones de envasado.....	128
Figura 27.- Degradación de plaguicidas en naranja en condiciones de envasado.....	130
Figura 28.- Degradación de plaguicidas en cáscara de naranja en condiciones de envasado. ....	131
Figura 29.- Degradación de plaguicidas en zumo de naranja en condiciones de envasado. ....	132
Figura 30.- Degradación de plaguicidas en naranja en abierto. ....	136
Figura 31.- Degradación de plaguicidas en cáscara de naranja en abierto. ....	138
Figura 32.- Degradación de plaguicidas en zumo de naranja en abierto. ....	139
Figura 33.- Degradación de los plaguicidas en la cáscara de naranja. Resultados de Finca Peña la Sal.....	143
Figura 34.- Degradación de los plaguicidas en la cáscara de naranja. Resultados de Finca Peña la Sal.....	143

## INDICE DE TABLAS.

	<b>Pag.</b>
Tabla 1.- Producción de naranjas en España por variedades en 2011 (MARM, 2011). .....	18
Tabla 2.- Superficie y especies de naranjas cultivadas en Andalucía, Año 2010 (Consejería de Agricultura y pesca, 2013). .....	19
Tabla 3.- Cronología del desarrollo de los plaguicidas.....	23
Tabla 4.- Plaguicidas objeto del presente trabajo. ....	63
Tabla 5.- Productos comerciales utilizados en las pruebas de campo. ....	64
Tabla 6.- Naturaleza y cantidad mínima de muestra, RD 290/2003. ....	68
Tabla 7.- Preparación disoluciones individuales de 1000 ppm.....	73
Tabla 8.- Preparación de 1ml de disoluciones patrón para la recta de calibrado.....	74
Tabla 9.- Temperaturas de trabajo del cromatógrafo de gases.....	79
Tabla 10.- Condiciones de trabajo del espectrómetro de masas.....	80
Tabla 11.- Plazos de seguridad indicados por el fabricante. ....	93
Tabla 12.- Recuperaciones de plaguicidas sin corrección de pH y constante dieléctrica. ....	104
Tabla 13.- Recuperaciones de plaguicidas con corrección de la constante dieléctrica. ....	106
Tabla 14.- Recuperaciones de plaguicidas con corrección de pH y constante dieléctrica. ....	108
Tabla 15.- Valores áreas-concentración rectas clorpirifos.....	116
Tabla 16.- Rectas validación clorpirifos. ....	117
Tabla 17.- Cálculo de factores respuesta .....	117
Tabla 18.- Concentraciones calculadas y errores de la recta.....	118
Tabla 19.- Valores de recuperación para el clorpirifos. ....	118
Tabla 20.- Incertidumbres de validación para el clorpirifos. ....	119
Tabla 21.- Listado de plaguicidas validados. ....	121

Tabla 22.- Resultados ejercicio TestQual TQ35-Naranja. ....	124
Tabla 23.- Resultados de vida media para el ensayo DNC. ....	129
Tabla 24.- Resultados de vida media para el ensayo DCC. ....	131
Tabla 25.- Resultados de vida media para el ensayo DZC. ....	132
Tabla 26.- Vida media de los post-cosecha en condiciones de envasado. ....	134
Tabla 27.- Resultados de vida media para el ensayo DNA. ....	135
Tabla 28.- Resultados de vida media para el ensayo DCA. ....	137
Tabla 29.- Resultados de vida media para el ensayo DZA. ....	139
Tabla 30.- Resultados de recuperaciones de plaguicidas obtenidos en Peña de la Sal. ....	141
Tabla 31.- Resultados de recuperaciones de plaguicidas obtenidos en Huerta La Jarilla. ....	142
Tabla 32.- Vida media de los plaguicidas aplicados en Huerta La Jarilla y Finca La Sal. ....	144
Tabla 33.- Resumen de vidas medias en cáscara. ....	145
Tabla 34.- Porcentajes de plaguicidas tras 15 días de aplicación. ....	146

**INDICE DE SIGLAS.**

CAS.-	Servicio de Resúmenes Químicos de la Sociedad Química Americana
CG.-	Cromatografía Gaseosa
COP.-	Contaminantes Orgánicos Persistentes
DCA.-	Ensayo de degradación de cáscara de naranja en abierto
DCC.-	Ensayo de degradación de cáscara de naranja en condiciones de envasado
DDT.-	Dicloro Difenil Tricloroetano
DNA.-	Ensayo de degradación de la naranja completa en abierto
DNC.-	Ensayo de degradación de la naranja completa en condiciones de envasado
DZA.-	Ensayo de degradación del zumo de naranja en abierto
DZC.-	Ensayo de degradación del zumo de naranja en condiciones de envasado
ELISA.-	Ensayo por inmunoabsorción ligado a enzimas
EN.-	Norma Europea
ENAC.-	Entidad Nacional de Acreditación
FAO.-	Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
FAOSTAT.-	Servicio de estadística de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura
IEC.-	Comisión Electrotécnica Internacional
ILAC.-	Cooperación Internacional de Acreditación de Laboratorios
ISAT.-	Instituto de salud ambiente y trabajo de México
ISO.-	Organización Internacional de Estandarización
LDC.-	Límites De Cuantificación

LMR.-	Límite Máximo de Residuos
MARM.-	Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente
PAR.-	Para Análisis de Residuos
PCB.-	Bifenilos Policlorados
RSD.-	Desviación estándar Relativa
S1.-	Patrón número 1 de la recta de calibrado, equivalente a 10 mg/l
S2.-	Patrón número 2 de la recta de calibrado, equivalente a 20 mg/l
S3.-	Patrón número 3 de la recta de calibrado, equivalente a 50 mg/l
S4.-	Patrón número 4 de la recta de calibrado, equivalente a 100 mg/l
S5.-	Patrón número 5 de la recta de calibrado, equivalente a 200 mg/l
SANCO.-	Salud y Protección al Consumidor
SPE.-	Extracción en fase sólida
SPME.-	Microextracción en fase sólida
TPP.-	Trifenil Fosfato
UNE.-	Una Norma Española
WHO.-	Organización Mundial de la Salud

## **INTRODUCCION.**





## 1. LA NARANJA.

El presente estudio se centrará en la naranja como material de trabajo. La elección de esta fruta se ha realizado teniendo en cuenta que España es el séptimo productor mundial y el primer país exportador del mundo con casi 3.300.000 toneladas, seguido de Sudáfrica con más de 1.300.000 toneladas, Brasil y EE.UU. Con 70 millones de toneladas producidas en todo el mundo, constituyen el fruto más consumido y representan el tercer fruto en extensión de cultivo después de los plátanos y de las uvas (FAOSTAT, 2012).

### 1.1. Historia y origen de los cítricos.

El origen de los cítricos se sitúa hace unos 20 millones de años en el sudeste asiático, en la cordillera del Himalaya y en el sur de la China, donde se han encontrado especies silvestres que tienen un gran parecido con las actuales. Parece ser, que fue en el sur de la China donde se empezaron a cultivar hace unos 4000 años, si bien las primeras informaciones escritas aparecen en China hace unos 2700 años (Albrigo y Devices, 1999).

La cita más antigua conocida es la del Libro de la Historia de Shu King (Siglo.V a. de C.), en el que se cuenta que durante el reinado del Emperador TA-YU (2205-2197 a. de Cristo) se estableció el tributo de YU, que consistía en ofrecer unas cestas con doce clases de naranjas, que se suponía era una ofrenda de alto valor. El sistema fluvial de la zona habría favorecido la dispersión de estas especies hacia el sur (Gmitter y Hu, 1990). Este movimiento progresó posteriormente hacia el oeste, llegando a zonas más alejadas como Omán, Persia o Palestina (Chapot, 1975).

La dispersión de los cítricos desde sus lugares de origen se debió fundamentalmente a los grandes movimientos migratorios. Se sabe que fue Alejandro Magno quien introdujo la mayoría de los cítricos en Oriente, el primero fue el cidro, probablemente originario de la India y ya cultivado en el siglo IV a.C., cuando Alejandro Magno conquistó aquellas tierras. Hacia el siglo III d.C. ya se cultivaba en Roma.

Virgilio (70-19 a. de C.) elogia en su escrito las "Geórgicas" el cítrico cidro o toronja, *citrus medica*, por sus virtudes médicas. También hay citas en la "Historia

natural" de Plinio El Viejo (23-79 d. de C.) que llama al cidro "manzano asirio" y menciona los intentos de traslado de cidros en maceta, desde Media y detalla técnicas de su reproducción. En el "Tratado de Agricultura" de Palladio (Siglo IV d. de C.), el propio autor indica que era propietario de fincas plantadas con cidros en Cerdeña y Nápoles.

Así mismo es conocido el uso de los cítricos en diversas ceremonias judías durante los años 50-150 d.C (Webber, *et al*, 1967)

Los primeros cultivos de naranja en España están documentados a principios del siglo VII (Font de Mora, 1953).

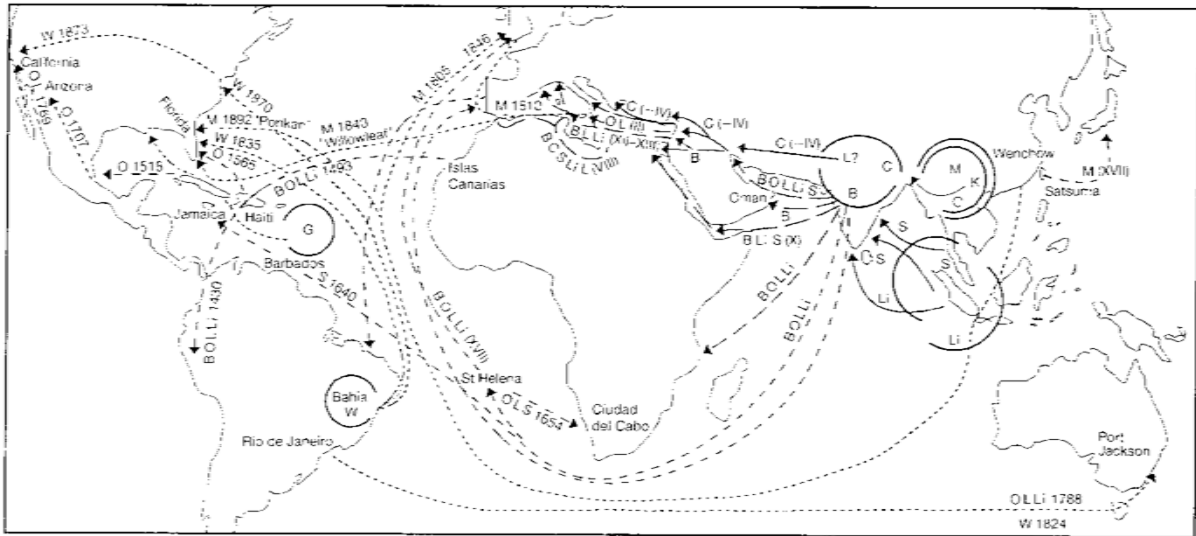
No se sabe con exactitud quien introdujo las naranjas en Europa vía extremo oriente, existen diferentes teorías que apuntan a los mercaderes genoveses, otras dicen que fueron los cruzados. Lo único que se sabe con exactitud es que los portugueses lo hicieron en el siglo XVI, Vasco de Gama, llega a China en 1518 y a su regreso, dos años después, introduce nuevas variedades de naranjas de la China, de mayor calidad y mucho más dulces que las conocidas hasta entonces (Webber *et al.*, 1967).

Los árabes la implantaron en el norte de África y en España en el siglo X, tanto en Andalucía como en Valencia, lugar donde las naranjas han alcanzado la fama internacional de mayor calidad. Esta dispersión desde India ocurrió probablemente entre el 700 y el 1400 d.C.

Las naranjas fueron llevadas a América en el segundo viaje de Cristóbal Colón, este movimiento inicialmente se centró en la isla caribeña de La Española por los exploradores españoles y en la ciudad de Bahía, actual Brasil, por los portugueses. Aunque posteriormente se extendió por el continente con las misiones de la Iglesia Católica Romana (Davies y Albrigo, 1994)

Desde entonces hasta ahora han sufrido numerosas modificaciones debidas a la selección natural y a hibridaciones tanto naturales como producidas por el hombre con objeto de mejorar el rendimiento o inducir resistencias o inmunidades.

Todas estas rutas de distribución pueden observarse en la Figura 1.



*Figura 1.- Origen de los cítricos y sus rutas de distribución. (Davies y Albrigo, 1994)*

Abreviaturas: B, bergamota o naranjo agrio (*Citrus aurantium*); C, cidro (*Citrus medica*); G, pomelo (*Citrus paradisi*); K, kumquat (*Fortunella margarita*); L, limón (*Citrus limon*); Li, lima (*Citrus aurantifolia*); M, mandarina (*Citrus reticulata*); S, pomelo (*Citrus grandis*); W, «Washington» Navel; —, a.C.; - -, 1-700 d.C.; - - -, 700-1492 d.C. (711: Ocupación árabe de España); - - -, 1493-1700 d.C. (1493: segunda expedición de Cristóbal Colón); después del 1700 d.C. (primera aparición del pomelo).

## 1.2. Características de los cítricos.

Los cítricos son un conjunto de especies, que pertenecen al género citrus. Desempeñan un papel destacado en la alimentación humana. Una característica de las especies de este género es la presencia, en todos los órganos de la planta, de un aceite esencial que le confiere su olor característico. Así mismo contiene notables cantidades de vitamina C y minerales como calcio y fósforo.

Los cítricos pertenecen a la clase Angiospermae, a la subclase Dicotyledoneae, al orden Rutae, a la familia Rutaceae y al género *Citrus* y cuenta con más de 145 especies, entre las que se destacan: naranja (*Citrus sinensis*), mandarina (*Citrus reticulata*), limón (*Citrus limon*), lima (*Citrus aurantifolia*), pomelo (*Citrus paradisi*) (Davies y Albrigo, 1994).

Las especies incluidas en la familia de las Rutaceae tienen generalmente cuatro características en común: presencia de glándulas oleíferas, ovario elevado

sobre un disco floral llamado nectario, presencia de puntos pelúcidos en las hojas y fruto con placentación axilar (Swingle y Reece, 1967).

Los árboles del género *Citrus* tienen un tamaño moderado (6-10 m) de hoja perenne con ramas poco vigorosas (casi tocan el suelo) y tronco corto.

La forma de los árboles varía desde la copa erecta de algunos mandarinos a la extendida como por ejemplo la de los pomelos.

Las hojas son unifoliadas con limbo grande, alas pequeñas y espinas no muy acusadas. El tamaño del pecíolo varía con la especie generalmente de manera similar al tamaño de la hoja (Davies y Albrigo, 1994).

Las flores, denominadas Azahar, nacen individualmente o agrupadas en las axilas de las hojas, pueden ser perfectas o estaminadas y son ligeramente aromáticas (Figura 2). Los brotes con hojas (campaneros) son los que mayor cuajado y mejores frutos dan.



*Figura 2.- Flor de Azahar*

El fruto es del tipo Hesperidio (Baya de epicarpio grueso y esponjoso, dividido en secciones envueltas en telillas membranosas). Consta de:

**Epicarpio:** Parte del pericarpio que protege la fruta del exterior, en cítricos se llama flavedo y presenta vesículas que contienen aceites esenciales.

**Mesocarpo:** Parte interna de la cáscara también llamada albedo de tacto pomposo y de color blanco. Se desprende con el epicarpio.

Endocarpo: Pulpa; presenta tricomas con jugo. La variedad Navel presenta frutos supernumerarios (ombligo), que son pequeños frutos que aparecen dentro del fruto principalmente por una aberración genética (Davies y Albrigo, 1994).

Según Saunt (1992) se pueden considerar tres tipos varietales:

Navel: buena presencia, frutos partenocárpicos de gran tamaño (se forma el fruto sin que se haya producido la fecundación de la flor antes), muy precoces. Destacan las variedades: Navelate, Navelina, Newhall, Washington Navel, Lane Late y Thompson. Se caracterizan por tener, en general, buen vigor. En la Figura 3 puede verse una foto de las naranjas variedad navelina analizadas en el presente estudio.



*Figura 3.- Naranjas variedad navelina, huerta “La Jarilla”.*

Blancas: dentro de este tipo destaca la Salustiana y Valencia Late (presenta frutos de buena calidad con una o muy pocas semillas y de buena conservación). Se caracterizan por ser árboles de gran vigor, frondosos, tamaño medio a grande y hábito de crecimiento abierto, aunque tienen tendencia a producir vástagos que brotan de las ramas principales, muy vigorosos, en el interior de la copa.

Sanguinas: variedades muy productivas, en las que la fructificación predomina sobre el desarrollo vegetativo. Son variedades con brotaciones cortas y los impedimentos en la circulación de la savia dan lugar al endurecimiento de ramas. Destaca la variedad Sanguinelli.

### 1.3. Producción de cítricos en España.

Según la base de datos on-line de la FAO, España fue en 2010 la sexta productora mundial de naranjas con 3.120.000 toneladas. Solo rebasada por países con una extensión muy superior como Brasil, Estados Unidos, India, China y México.

En la Tabla 1, puede verse la producción de cítricos en España por variedades durante el año 2011. En dicha tabla se ordenan los datos por variedades de cítricos, así como se tabulan la producción total en toneladas, cantidades destinadas a la exportación, consumo interior tal cual y cantidades destinadas a las distintas industrias de transformación.

*Tabla 1.- Producción de naranjas en España por variedades en 2011 (MARM, 2011).*

CULTIVOS	Producción (Tm)	Exportación (Tm)	Consumo Interior (Tm)	Transformación (Tm)
GRUPO NAVEL				
Navelina	1.249.683	464.486	511.525	273.678
Navel	334.302	135.005	134.586	64.711
Navelate	925.336	372.847	410.594	141.895
BLANCAS SELECTAS				
Salustiana	249.638	75.614	120.382	53.642
Otras	23.036	2.560	8.369	12.107
BLANCAS COMUNES	24.611	203	10.513	13.895
SANGUINAS	11.403	1.378	2.569	7.456
BLANCAS TARDIAS				
Verna	10.650	47	9.226	1.377
Valencia Late	581.629	186.619	289.239	105.771
<b>NARANJO DULCE TOTAL</b>	<b>3.410.288</b>	<b>1.238.753</b>	<b>1.497.003</b>	<b>674.532</b>
NARANJO AMARGO	9.287	952	112	8.223
MANDARINAS				
Satsumas	223.102	110.249	74.168	38.685
Clementinas	1.463.603	920.538	301.451	241.614
Otras	541.211	288.934	225.500	26.777
<b>MANDARINO TOTAL</b>	<b>2.227.916</b>	<b>1.319.721</b>	<b>601.119</b>	<b>307.076</b>
LIMONERO TOTAL	687.936	361.568	193.329	133.039
POMELO	43.639	25.608	3.108	8.449
OTROS CITRICOS	4.816	1.141	9.582	567
<b>TOTAL CITRICOS</b>	<b>6.383.882</b>	<b>2.947.743</b>	<b>2.304.253</b>	<b>1.131.886</b>

Puede observarse que el cultivo de las navelinas y navelate representan el 62 % del total producido de naranjas dulces y la producción de clementinas constituye el 68 % del total de mandarinas.

En la Tabla 2, puede se indican las hectáreas dedicadas al cultivo de cítricos en 2010 en Andalucía.

*Tabla 2.- Superficie y especies de naranjas cultivadas en Andalucía, Año 2010 (Consejería de Agricultura y pesca, 2013).*

Provincia	Naranja dulce (ha)	Naranja amargo (ha)	Mandarino (ha)	Limonero (ha)	Pomelo (ha)	Limero y otros (ha)	Superficie total (ha)
Almería	4.827	13	2.450	1.331	31	62	8714
Cádiz	1.942	1	568	17	111	1	2.640
Córdoba	10.947	1	484	13	37	8	11.490
Granada	933		13	95			1.041
Huelva	12.186	5	6.640	23	98	91	19.043
Jaén	1						1
Málaga	5.086	7	1.828	4.657	50	236	11.864
Sevilla	24.877	496	3.709	63	273	281	29.699
Andalucía	59.891	511	15.143	6.824	625	339	83.333

Puede observarse como en Andalucía, las provincias que mayor superficie cultivada de cítricos presentan son Sevilla (29.699 ha) y Huelva (19.043 ha). También destacan Málaga, Córdoba y Almería, que totalizan alrededor de 32.000 ha y que se distinguen de Cádiz y Granada cuya superficie escasamente alcanza las 3.800 ha de cítricos entre las dos.

Así mismo es de notar que en Jaen no existe, prácticamente, dicho cultivo.

Buen ejemplo del profundo arraigo del cultivo de los cítricos en la cultura y la historia de Andalucía puede observarse en la Figura 4, en la que se observa una vista aérea del patio de los naranjos de la Catedral de Sevilla y otra del patio de los naranjos de la Mezquita de Córdoba.





Figura 4.- Vista aérea del patio de los naranjos de la Catedral de Sevilla y de la Mezquita de Córdoba .([www.hermandades-de-sevilla.com](http://www.hermandades-de-sevilla.com) y <http://losmejorestop10.blogspot.com.es> , versiones de 22/05/2014).



## 2. LOS PLAGUICIDAS.

Según la Reglamentación técnico sanitaria para la fabricación comercialización y utilización de plaguicidas (RD 3349/1983), se entiende por plaguicida, las sustancias o ingredientes activos puros así como las formulaciones o preparados realizados a partir de uno o varios de ellos, destinados a los fines siguientes:

- a. Combatir los agentes nocivos para los vegetales o prevenir su acción.
- b. Favorecer o regular la producción vegetal con excepción de los nutrientes o los destinados a la enmienda de suelos.
- c. Conservar los productos vegetales, incluida la protección de las maderas.
- d. Destruir los vegetales indeseables.
- e. Destruir parte de los vegetales o prevenir un crecimiento indeseable de los mismos.
- f. Hacer inofensivos, destruir o prevenir la acción de otros microorganismos nocivos o indeseables distintos a los que atacan a vegetales.

Dentro de la denominación plaga se incluyen insectos, hierbas, pájaros, mamíferos, moluscos, peces, nematodos, o microbios que compiten con los humanos para conseguir alimento, destruyen la propiedad, propagan enfermedades o son vectores de estas. Los plaguicidas no son necesariamente venenos, pero pueden ser tóxicos para los humanos u otros animales (RD 3349/1983).

En la agricultura, se utilizan frecuentemente herbicidas, insecticidas, fungicidas, nematocidas y rodenticidas.

Comúnmente se utiliza la palabra pesticida para hablar de los plaguicidas, según el diccionario de la Real Academia Española, el término pesticida es un adjetivo (usado también como sustantivo) cuyo significado es "que se destina a combatir plagas". Por tanto, en español, el término "pesticida" es un sinónimo de plaguicida.

De acuerdo con la Convención de Estocolmo del 2001 sobre Contaminantes orgánicos persistentes (COP), 9 de los 12 compuestos orgánicos más peligrosos y persistentes son plaguicidas. Los 12 compuestos son **aldrina**, **clordano**, **DDT**, **dieldrina**, **endrina**, **heptacloro**, **mirex**, **toxafeno**, bifenilos policlorados o PCBs, **hexaclorobenceno**, dioxinas y furanos. En negrita se indican los compuestos usados como plaguicidas (Convención de Estocolmo, 2001).

El Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (COP), del Programa de Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), se firmó en mayo de 2001, entró en vigor el 17 de mayo de 2004 y hoy cuenta con 178 países. Inicialmente el convenio incluía 12 COP los conocidos como “la docena sucia” entre los que se encuentra el DDT, los PCB y las Dioxinas.

España ratificó este convenio el 28 de mayo de 2004, convirtiéndose en Parte del mismo, y entró en vigor el 26 de agosto de 2004 (BOE núm. 215, de 23 de junio de 2004).

### **2.1. Desarrollo histórico del uso de plaguicidas en la agricultura.**

Un factor decisivo en el progreso de la agricultura ha sido el desarrollo y aplicación de plaguicidas para combatir una gran variedad de plagas que afectan a los cultivos y que de lo contrario harían disminuir tanto el volumen como la calidad de la producción.

El uso de plaguicidas comienza a principios del siglo XIX coincidiendo con el comienzo del desarrollo de la química orgánica, cuyo motor fue la investigación de nuevos fármacos, tintes, colorantes, adhesivos, plásticos y plaguicidas. Constituyendo un gran desarrollo en nuestra sociedad. (Stephenson y Solomon, 1993)

En este desarrollo inicial, los beneficios aportados por la Química Orgánica han ido acompañados de una serie de problemas como la contaminación de acuíferos y contaminación atmosférica, pérdida de biodiversidad así como consecuencias negativas en la salud humana. (Liu, 2001; Xiaoqiang, 2007; Castro, 2002; Sanchez, 2008)

En la Tabla 3 podemos ver una breve cronología del desarrollo de los plaguicidas desde los primeros estadios del siglo XIX hasta la actualidad.

*Tabla 3.- Cronología del desarrollo de los plaguicidas  
(Stephenson y Solomon, 1993)*

Período	Ejemplo	
1800-20	Primeros plaguicidas orgánicos: Nitrofenoles, clorofenoles, creosota, naftaleno, aceites de petróleo.	
	<b>Origen</b>	<b>Características</b>
	Productos derivados de la elaboración de gas de carbón.	Con frecuencia, carecen de especificidad y son tóxicos para el usuario o para organismos distintos de los destinatarios.
Período	Ejemplo	
1945-55	Productos orgánicos clorados: DDT, HCCH, Ciclodienos clorados.	
	<b>Origen</b>	<b>Características</b>
	Síntesis orgánica básica.	Persistentes, buena selectividad, buenas propiedades agrícolas, resistencia, efectos ecológicos nocivos.
Período	Ejemplo	
1945-70	Inhibidores de la colinesterasa, compuestos organofosforados, carbamatos.	
	<b>Origen</b>	<b>Características</b>
	Síntesis orgánica conociendo la relación estructura química- actividad.	Menor persistencia, cierta toxicidad para el usuario, algunos problemas ambientales
Período	Ejemplo	
1970-85	Piretroides sintéticos, avermectinas, análogos de las hormonas juveniles, plaguicidas biológicos.	
	<b>Origen</b>	<b>Características</b>
	Síntesis orgánica perfeccionada.	Cierta falta de selectividad, resistencia, costos y persistencia variable.
Período	Ejemplo	
1985-	Plaguicidas biológicos. Organismos obtenidos por ingeniería genética.	
	<b>Origen</b>	<b>Características</b>
	Ingeniería genética.	Posibles problemas con mutaciones y fugas, perturbación de la ecología microbiológica, monopolio de los productos.

Aunque el número de plaguicidas utilizados es muy elevado y se encuentra en continuo desarrollo, la utilización de los mismos en el campo para un cultivo específico suele estar asociada a no más de 10 productos distintos.

Como se observa en la Tabla 3, se ha evolucionado desde plaguicidas altamente tóxicos, persistentes y bioacumulativos, como el DDT, hasta plaguicidas que se degradan rápidamente en el medio ambiente y son menos tóxicos para los organismos a quienes no están destinados.

Pese a que muchos de los plaguicidas antiguos están prohibidos en el mundo desarrollado, algunos de estos plaguicidas continúan siendo los más baratos de producir y, para algunos fines continúan siendo muy eficaces, por ejemplo el DDT, prohibido desde 1972 por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) y en la mayoría de los países, se sigue utilizando en África para la lucha contra la malaria (ISAT, 2001 y WHO, 2011).

El bajo coste de fabricación de plaguicidas como el DDT provoca que países como la India se hayan opuesto a la prohibición mundial del uso del DDT para el 2020, propuesta en el sexta reunión del Convenio de Estocolmo sobre Contaminantes Orgánicos Persistentes (Fritz, 2013). Esta situación está provocando efectos ecológicos para la población de esas zonas así como la extensión de esta contaminación a regiones tan remotas como la zona ártica, donde se encuentran con frecuencia algunos plaguicidas como el DDT o el toxafeno plaguicida altamente tóxico prohibido desde 1982 por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (EPA) (Geisz *et al.*, 2008).

## **2.2. Clasificación.**

Según Albert y Benítez, 2005, los plaguicidas pueden clasificarse atendiendo a diversos aspectos:

Por su origen	Naturales
	Sintéticos
Por el tipo de plaga que combaten	Insecticidas
	Herbicidas
	Funguicidas
	Molusquicidas
	Aracnicidas
	Rodenticidas
	Nematicidas

Por su persistencia	Baja (0-12 semanas) Moderada (1-18 meses) Alta (hasta 20 años) Permanentes (+ de 20 años)
Por su toxicidad aguda (según la DL50 para rata, vía oral)	Extremada Alta Moderada Ligera
Por sus efectos	A corto plazo A mediano plazo A largo plazo
Por su estructura química	Organoclorados Organofosforados Carbámicos Triazínicos Fenoxiacéticos Bipiridílicos Piretroides Ditiocarbámicos Inorgánicos Ftalimidicos Sulfonamidas Bencimidazoles

### **2.3. Usos de los plaguicidas.**

El campo de aplicación de los plaguicidas abarca todos los aspectos cotidianos de nuestra vida ya que se usa en el ámbito fitosanitario, el ganadero, el industrial, el ambiental, el higiénico y el doméstico.

Los usos varían desde matar ratas y mosquitos que pueden transmitir enfermedades como la fiebre amarilla y la malaria hasta proteger nuestras frutas y verduras de plagas, para eliminar las malezas, para controlar el crecimiento de algas y plantas, etc.

Diversos estudios demuestran que el uso de plaguicidas tiene un efecto directo en el aumento de la producción agrícola (Kuniuki, 2001), en la reducción de costes e indirectamente en la creación de empleo (Knutson, 1999).

#### **2.4. Fuente de los plaguicidas en el medio ambiente.**

La fuente principal de la presencia de plaguicidas en la naturaleza es la actividad agrícola.

Según los estudios de Castro (2002), en una aplicación foliar estandar de plaguicidas, el 64% de los plaguicidas aplicados terminan en el suelo o en el tejido vegetal, variando la cantidad que termina en el suelo entre el 10 y el 20% del total. El 35% restante se pierde en la aplicación por volatilización.

Así, para una aplicación destinada al tejido foliar, del 44 al 54% de los plaguicidas fumigados llegan a un destino diferente del buscado, incluyendo otras especies vegetales y animales, aire, agua, sedimentos de ríos y mares y alimentos.

Este bajo rendimiento en lo que se refiere a especificidad del tratamiento viene marcado según Reissig *et al.* (2007) por distintos factores como son:

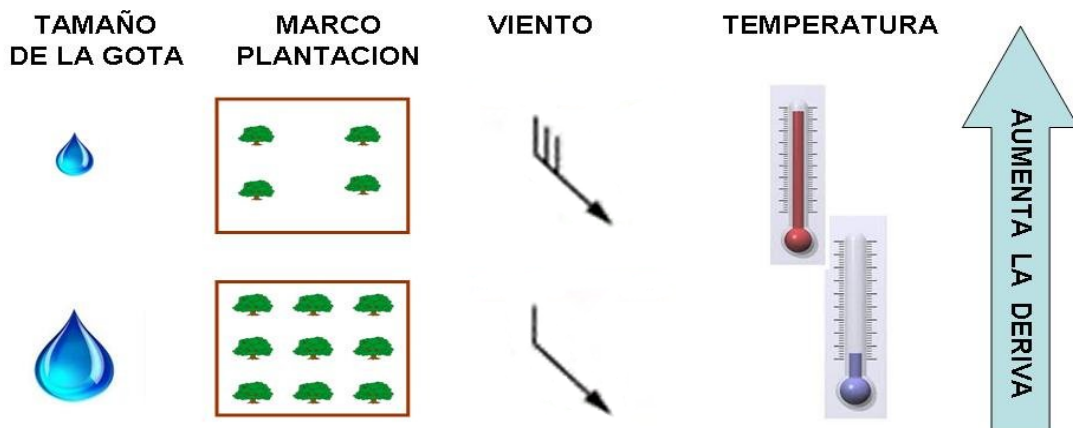
- Naturaleza química del principio activo.
- Naturaleza de la formulación comercial.
- Características de la aplicación (tamaño de la gota).
- Naturaleza y morfología de la superficie vegetal.
- Condiciones climáticas. etc.

Por lo tanto todos estos factores determinan el grado de contaminación de los suelos, cultivos lindantes y aguas.

En general podemos decir que la deriva de los plaguicidas aplicados (cantidad de plaguicida que no llega a la masa del cultivo a tratar) vendrá afectada por el tamaño de las gotas (cuanto menor es el tamaño de las gotas mayor es la deriva), marco de

plantación (las aplicaciones no se realizan en discontinuo, es decir el agricultor no para la aplicación entre árbol y árbol por lo que hay una parte importante del tiempo en el que la trayectoria de la aplicación no está orientada al cultivo), por el viento y por la temperatura (Bejarano, 2002).

Esto queda esquematizado en la Figura 5.



*Figura 5.- Factores que influyen en la deriva de un plaguicida.*

## 2.5. Movimiento y destino de los plaguicidas en el ambiente.

Los plaguicidas que llegan al medio ambiente pueden moverse o transformarse en él. La dinámica de los plaguicidas en el medio ambiente está determinada por las condiciones climáticas, las características físico-químicas del medio y las propiedades químicas del plaguicida. El tiempo de permanencia del plaguicida dependerá tanto de las propiedades del plaguicida como de los factores ambientales (Fenoll, 2008).

Los principales movimientos y procesos que pueden sufrir los plaguicidas en el medio se esquematizan en la Figura 6.

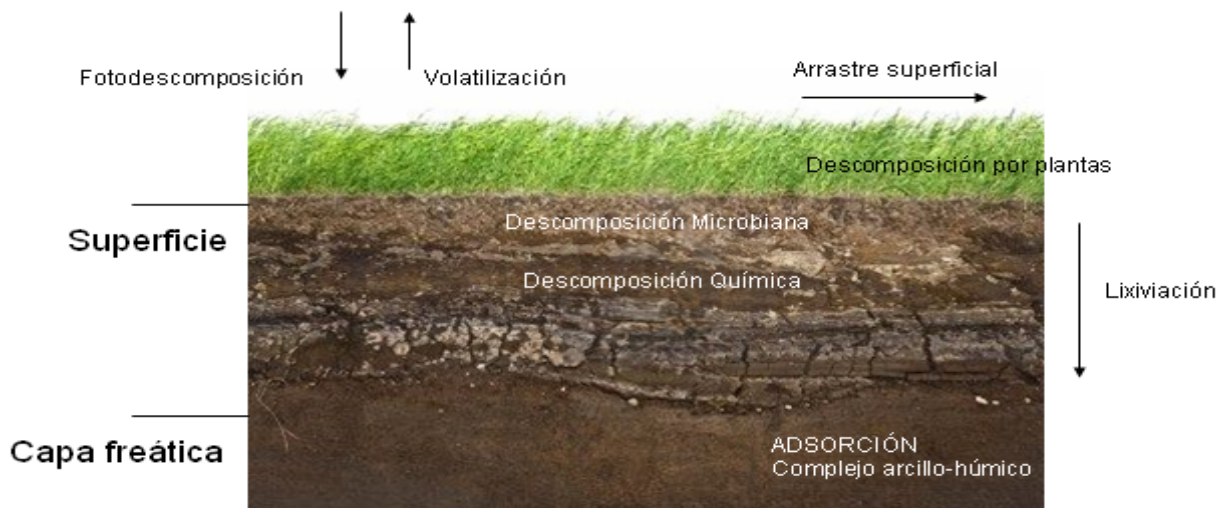


Figura 6.- Esquema de las vías de transformación de los plaguicidas en el medio ambiente (adaptado de Trigo, 2010).

Estas distintas vías de transformación de los plaguicidas en el suelo y la vegetación, esquematizadas en la anterior figura, se pueden agrupar en:

- Procesos de acumulación (adsorción).
- Procesos de degradación (descomposición química, degradación biológica, etc)
- Procesos de transporte (difusión, lixiviación, volatilización).

#### a) Procesos de acumulación en el suelo. Adsorción

Como consecuencia del fenómeno de adsorción, las moléculas de plaguicidas se encuentran retenidas sobre la superficie de los coloides minerales y orgánicos, (complejo arcillo-húmico), teniendo como resultado la retención del plaguicida en el suelo. La adsorción de los plaguicidas por la fracción coloidal del suelo actúa modificando el proceso de transporte de estos compuestos en el suelo, así como su actividad biológica para combatir los organismos a los que son destinados (Fernández, 2004).

#### b) Procesos de degradación.

El plazo de seguridad de un plaguicida es una de las propiedades más importantes desde el punto de vista del agricultor, ya que determina a menudo el tiempo de espera entre la aplicación del plaguicida y la recolección. Esto ha hecho que



lo se progresa hacia el uso de sustancias cada vez menos tóxicas. (Sherwood *et al*, 2007; UCCE, 2012);

El plazo de seguridad se define como el período de tiempo que debe transcurrir desde la aplicación de un plaguicida a vegetales, animales o sus productos hasta la recolección o aprovechamiento de los mismos o, en su caso, hasta la entrada en las áreas o recintos tratados. Esta definición es la que aparece en el Real Decreto 3349/1983, de 30 de noviembre, por el que se aprueba la Reglamentación técnico-sanitaria para la fabricación, comercialización y utilización de plaguicidas.

Los procesos de degradación se dividen en químicos, fotoquímicos, microbianos y descomposición por las plantas y organismos (Sánchez y Sánchez, 1984).

De todos ellos la descomposición fotoquímica es la que juega un papel más importante (Garau *et al*, 2002).

#### c) Procesos de transporte.

Los procesos de transporte son fundamentalmente tres:

- Difusión. Es el movimiento de moléculas a causa de un gradiente de concentración, para equilibrar las concentraciones. Este movimiento es al azar y trae como consecuencia el flujo de materiales desde las zonas más concentradas a las menos concentradas (Cox *et al*, 1997).

- Lixiviación. Es el principal medio de transporte de una sustancia soluble en el suelo. Depende de las características del suelo y de las propiedades del plaguicida. Debido a este fenómeno los plaguicidas tienden a viajar con el agua hasta horizontes más profundos pudiendo alcanzar la capa freática, pudiendo dar lugar a la contaminación de los acuíferos. Los plaguicidas más polares y más pequeños serán los más afectados por este proceso (Real, 2009; Trigo, 2010).

- Evaporación. Depende de la presión de vapor, temperatura ambiental y temperatura de ebullición del compuesto así como de la velocidad de difusión hacia la superficie de evaporación. Este tipo de transporte afectará en mayor grado, como es lógico, a los compuestos con menor punto de ebullición. Asimismo, alcanzará una mayor relevancia en los periodos de temperaturas más elevadas. (Real, 2009).

## 2.6. Tratamientos post-cosecha.

Los tratamientos post-cosecha, aplicaciones de plaguicidas tras la recolección de la fruta, se centran fundamentalmente en el control de hongos. En las condiciones ambientales españolas, con veranos poco lluviosos, destacan las pérdidas producidas por patógenos de herida estrictos como *Penicillium digitatum* o *Penicillium italicum*, causantes respectivamente de las podredumbres verde y azul (Palau, 2012).

Este tratamiento para el control de enfermedades de poscosecha se realiza mayoritariamente en las centrales frutícolas con fungicidas como el imazalil, tiabendazol, ortoifenilfenol, pirimetanil y miclobutanil (Palau, 2012).

En el presente trabajo se estudiarán todos estos plaguicidas a excepción del tiabendazol.

El nuevo Reglamento (CE) 1107/2009 sobre comercialización de productos fitosanitarios, de aplicación a partir de 2011, establece que la autorización de estas materias activas sigue vigente hasta la finalización de su período de validez, que según los casos va de los años 2015 a 2021.

Es de notar que los límites máximos de residuos (LMRs) para estas sustancias son significativamente superiores a los permitidos para el resto de plaguicidas. Siendo los LMRs para las sustancias antes mencionadas, 5 mg/kg para el Imazalil, tiabendazol y ortoifenilfenol, 10 mg/kg para el pirimetanil y 3 mg/kg para el miclobutanil, mientras que más del 90% de las 452 sustancias permitidas para el cultivo de la naranja tienen LMRs inferiores a 1mg/kg. Estos valores están tomados de la base de datos de plaguicidas on-line de la Unión Europea. [http://ec.europa.eu/sanco\\_pesticides/public/index.cfm?event=commodity.selection](http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm?event=commodity.selection)

## 2.7. Límites máximos de residuos y marco legal.

Todos los alimentos destinados al consumo humano o animal en la Unión Europea (UE) están sujetos a un límite máximo de residuos de plaguicidas (LMR) en su composición, con el fin de proteger la salud humana y animal.

El Reglamento de la CE nº 396/2005, del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de febrero de 2005, relativo a los límites máximos de residuos de plaguicidas en alimentos y piensos de origen vegetal y animal y que modifica la Directiva 91/414/CEE del Consejo, reúne y armoniza en un solo texto, los límites aplicables a los diferentes productos de alimentación humana o animal.

Con anterioridad a dicho Reglamento, cada país miembro aplicaba sus propios límites máximos de contenido de plaguicidas.

La legislación europea anterior había establecido, a lo largo de los años, distintos límites de plaguicidas diferentes para cada tipo de producto: en un principio para frutas y hortalizas (Directiva 76/895/CEE), posteriormente para cereales (Directiva 86/362/CEE), para productos de origen animal (Directiva 86/363/CEE) y por último para productos de origen vegetal, incluidas de nuevo las frutas y hortalizas (Directiva 90/642/CEE).

El nuevo Reglamento deroga todas estas Directivas y propone límites máximos para todos los productos alimenticios. Incluye, asimismo, la misma protección para los productos alimenticios destinados a los animales. Por primera vez existe un límite común a escala europea para todos los tipos de plaguicidas, sin hacer distinciones entre las categorías de alimentos.

Este Reglamento fija las cantidades máximas autorizadas de residuos de plaguicidas que pueden encontrarse en los productos de origen animal o vegetal destinados al consumo humano o animal. Dichos límites máximos de residuos (LMR) comprenden, por una parte, LMR específicos para ciertos alimentos destinados a las personas o los animales y, por otra, un límite general aplicable cuando no se haya fijado ningún LMR específico que se sitúa en 0.01 mg/kg.

De esta forma se pretende garantizar que los residuos de plaguicidas presentes en los alimentos no constituyan un riesgo para la salud de los consumidores y los animales.

A continuación se citan los distintos reglamentos europeos en vigor acerca de plaguicidas que modifican y completan al Reglamento (CE) nº 396/2005:

- Reglamento (CE) nº 178/2006 de la Comisión, de 1 de febrero de 2006, por el que se modifica el Reglamento (CE) nº 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo con vistas a establecer el anexo I que incluye la lista de alimentos y piensos a los que se aplican contenidos máximos de residuos de plaguicidas.
- Reglamento (CE) nº 149/2008 de la Comisión, de 29 de enero de 2008, por el que se modifica el Reglamento (CE) nº 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo mediante el establecimiento de los anexos II, III y IV que estipulan límites máximos de residuos para los productos que figuran en el anexo I de dicho Reglamento.

Reglamento (CE) nº 260/2008 de la Comisión, de 18 de marzo de 2008, por el que se modifica el Reglamento (CE) nº 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo, estableciendo el anexo VII con la lista de combinaciones de sustancia activa y producto a las que se aplica la excepción respecto al tratamiento por fumigación posterior a la cosecha.

- Reglamento (CE) nº 299/2008 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 11 de marzo de 2008, por el que se modifica el Reglamento (CE) nº 396/2005, relativo a los límites máximos de residuos de plaguicidas en alimentos y piensos de origen vegetal y animal, por lo que se refiere a las competencias de ejecución atribuidas a la Comisión.
- Reglamento (CE) nº 839/2008 de la Comisión, de 31 de julio de 2008, que modifica el Reglamento (CE) nº 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo en lo que se refiere a los anexos II, III y IV relativos a límites máximos de residuos de plaguicidas en el interior o en la superficie de determinados productos.
- Reglamento (CE) nº 256/2009 de la Comisión, de 23 de marzo de 2009, por el que se modifican los anexos II y III del Reglamento (CE) nº 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo por lo que respecta a los límites máximos de residuos de azoxistrobina y fludioxonil en determinados productos

**Actos conexos.**

- Reglamento (UE) nº 915/2010 de la Comisión, de 12 de octubre de 2010, relativo a un programa plurianual coordinado de control de la Unión para 2011, 2012 y 2013 destinado a garantizar el respeto de los límites máximos de residuos de plaguicidas en los alimentos de origen vegetal y animal o sobre los mismos y a evaluar el grado de exposición de los consumidores a estos residuos [Diario Oficial L 269 de 13.10.2010].
- Reglamento (CE) nº 882/2004 [Diario Oficial L 165 de 30.4.2004]. Controles oficiales efectuados para garantizar la verificación del cumplimiento de la legislación en materia de piensos y alimentos y la normativa sobre salud animal y bienestar de los animales.
- Directiva 2002/63/CE [Diario Oficial L 187 de 16.7.2002]. Métodos comunitarios de muestreo para el control oficial de residuos de plaguicidas en los productos de origen vegetal y animal.



### **3. FUNDAMENTOS DE LA CROMATOGRAFÍA GASEOSA CON ANALIZADOR DE MÁSAS-MÁSAS (CG-MsMs).**

#### **3.1. Cromatografía Gaseosa.**

La cromatografía es una técnica de separación basada en la diferencia de afinidad existente entre un compuesto químico y una fase móvil y entre ese mismo compuesto químico y una fase estacionaria de gran área superficial. Estas diferencias se basan en procesos de adsorción y absorción (McNair, 1998).

La cromatografía gaseosa utiliza un gas inerte como fase móvil, que arrastra la muestra previamente volatilizada en el horno del inyector a través de un líquido no volátil de alto peso molecular como fase estacionaria situado dentro de la columna cromatográfica.

La cromatografía fue descubierta por el botánico ruso de origen italiano Mijail Tswett. En 1903, Tswett separó los pigmentos de las plantas (clorofila) vertiendo un extracto de hojas realizado en éter de petróleo sobre una primera columna cromatográfica fabricada con un relleno de carbonato cálcico en polvo situado en el interior de una probeta. De esta experiencia proviene el nombre de la técnica que literalmente significa escribir con colores (Sogorb y Vilanova, 2004).

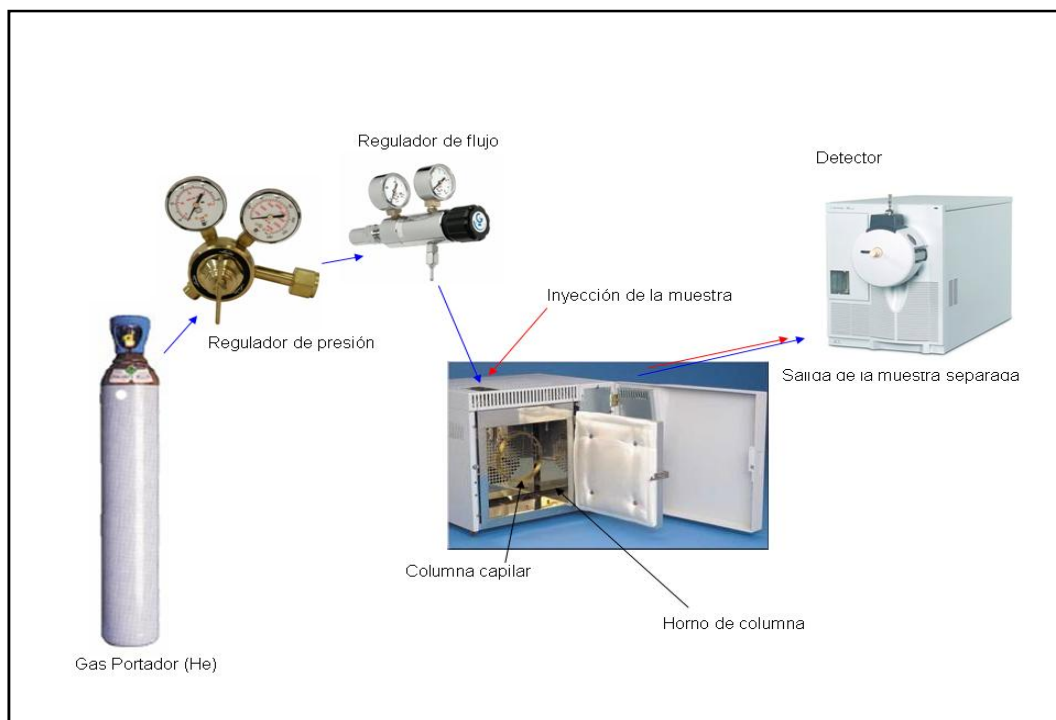
No obstante, no existen datos sobre la utilización de esta técnica hasta 1930 cuando Khun y Lederer separaron también pigmentos de las plantas usando como adsorbentes alúmina y carbonato de calcio. Fue a partir de ahí cuando se inició el verdadero desarrollo de la cromatografía (Sogorb y Vilanova, 2004).

En 1941, Martin y Synge desarrollaron la cromatografía gaseosa (CG) moderna y en 1957 Golay desarrolló de forma teórica la cromatografía gaseosa capilar (Domínguez, 1963)

La cromatografía es probablemente la más versátil de las técnicas de separación: es aplicable a cualquier mezcla soluble o volátil. De hecho las técnicas de separación suelen dividirse en dos grandes grupos: cromatográficas y no cromatográficas. La elección de una técnica cromatográfica concreta dependerá de la

naturaleza y cantidad de la muestra, del objetivo de la separación, de las limitaciones de tiempo y las limitaciones del equipo usado.

Un cromatógrafo de gases tipo consta de diversos componentes como el gas portador, el sistema de inyección de muestra, la columna (generalmente dentro de un horno), y el analizador. Todas estas partes pueden observarse en la Figura 7.



*Figura 7.- Diagrama de un cromatógrafo de gases (Varian, 2000).*

### 3.1.1. El gas portador.

El gas portador cumple básicamente dos propósitos: Transportar los componentes de la muestra y crear un entorno adecuado para el funcionamiento del analizador (Skoog y Leary, 1994). Se controla su entrada por un sistema de manómetros y reguladores de flujo para garantizar un flujo estable. Así mismo es necesario un sistema filtros con objeto de eliminar todo resto de agua y aire.

Para aplicaciones con analizador de masas la pureza de los gases portadores es sumamente importante, se requieren valores superiores al 99.995 % de pureza (Varian, 2000).

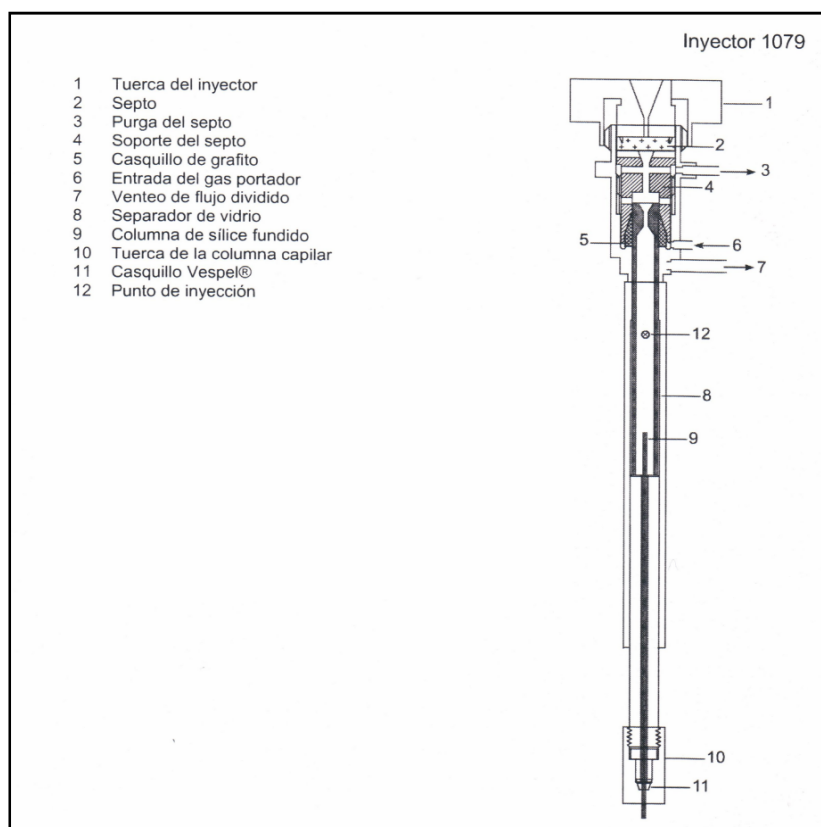


### 3.1.2. El sistema de inyección de muestra.

La inyección de muestra debe ser rápida para evitar el ensanchamiento de los picos cromatográficos y lo suficientemente repetitiva para mantener los tiempos de retención constantes.

Se utiliza una microjeringa para introducir la muestra en el inyector. Este se encuentra dentro del horno del inyector que se mantiene a una temperatura constante que permite la volatilización de la muestra antes de su entrada en la columna cromatográfica.

En la Figura 8 se esquematiza un inyector tipo.



*Figura 8.- Vista de corte del inyector de Varian 1079 (Varian, 2000).*

La muestra así introducida se volatiliza de forma gradual gracias a la rampa de temperatura a la que se programa el horno del inyector. De esta forma el volumen de muestra inyectado (del orden de  $\mu\text{l}$ ) al volatilizarse aumenta por mil su volumen por lo que se utiliza un divisor de flujo a la entrada de la columna que desecha parte de la muestra introducida (la inyección se conoce como modo "Split"). Si se utiliza todo el volumen de muestra la inyección es de tipo "Splitless". (Sogorb y Vilanova, 2004)

### 3.1.3. Columna.

Se emplean mayoritariamente columnas capilares de una longitud entre 2 a 60 metros, construidas en acero inoxidable, vidrio, sílice fundida o teflón. Debido a su longitud y a la necesidad de ser introducidas en un horno, las columnas suelen enrollarse en una forma helicoidal con longitudes de 10 a 30 cm, dependiendo del tamaño del horno (Agilent Technologies, 2011).

La temperatura del horno de columna debe ajustarse con una precisión de décimas de grado, utilizándose rampas de temperatura que pueden alcanzar los  $300^{\circ}\text{C}$ . Dicha programación de temperatura depende del punto de ebullición de los analitos y de la máxima temperatura de funcionamiento de la columna (fase estacionaria), así una columna universalmente utilizada para la determinación de plaguicidas como es la Factor Four VF-5ms de Varian indica en sus instrucciones de uso dicha temperatura como temperatura máxima de trabajo.

Para estos valores, el tiempo de elución va a oscilar entre los 2 a 40 minutos. En muchas ocasiones el ajustar correctamente la rampa de temperatura significa separar adecuadamente o no los diferentes analitos.

Existen distintas fases estacionarias diseñadas para distintas aplicaciones. Para elegir una, debe tenerse en cuenta la polaridad del analito, ya que a mayor polaridad del analito, mayor polaridad deberá tener la fase estacionaria.

Algunos ejemplos son: (Agilent Technologies, 2011)

- Polidimetilsiloxano, fase no polar de uso general para hidrocarburos, aromáticos, polinucleares, drogas, esteroides y PCB.
- Poli(fenilmetildifenil)siloxano (10% fenilo), para ésteres metílicos de ácidos grasos, alcaloides, drogas y compuestos halogenados.

- Poli(fenilmetil)siloxano (50% fenilo), para drogas, esteroides, pesticidas y glicoles.
- Poli(trifluoropropildimetil)siloxano, para aromáticos clorados, nitroaromáticos, bencenos alquilsustituídos.
- Polietilenglicol, sirve para compuestos polares, también para compuestos como glicoles, alcoholes, éteres, aceites esenciales.
- Poli(dicianoalildimetil)siloxano, para ácidos grasos poliinsaturados, ácidos libres y alcoholes.

El grosor de la película de fase estacionaria, que recubre internamente la columna capilar, varía entre 0,1 y 5  $\mu\text{m}$ ; el grosor depende de la volatilidad del analito. Así, un analito muy volátil requerirá una capa gruesa para aumentar el tiempo de interacción y separar más efectivamente los diferentes componentes de la mezcla. Para columnas típicas (diámetros internos de 0,25 o 0,32 mm) se emplean grosores de 0,25  $\mu\text{m}$ . El grosor máximo suele ser de 8  $\mu\text{m}$ . (Sogorb y Vilanova, 2004)

### **3.2. Cromatografía Gaseosa con analizador de masas, trampa iónica.**

La espectrometría de masas es una técnica de identificación de compuestos basada en la fragmentación de estos mediante la ionización, lo que permite conocer información sobre la estructura de los compuestos y permite su identificación (McNair, 1998).

La cromatografía de gases separa una mezcla de compuestos en una serie de bandas de compuestos que van entrando en el espectrómetro de masas de forma individual. En el espectrómetro de masas se ionizan y fragmentan permitiéndose de esta forma la determinación de los iones generados dentro de un rango de masas seleccionado.

Las sustancias una vez ionizadas y separadas mediante un campo electromagnético son identificadas gracias a la relación masa-carga ( $m/z$ ) de los fragmentos en los que se divide (Sogorb y Vilanova, 2004).

En la

Figura 9 se puede ver a la izquierda un cromatograma de gases característico con varios picos de cada una de las especies separadas. A la derecha se observa el espectro de masas obtenido correspondiente a una de las especies, pico marcado en azul.

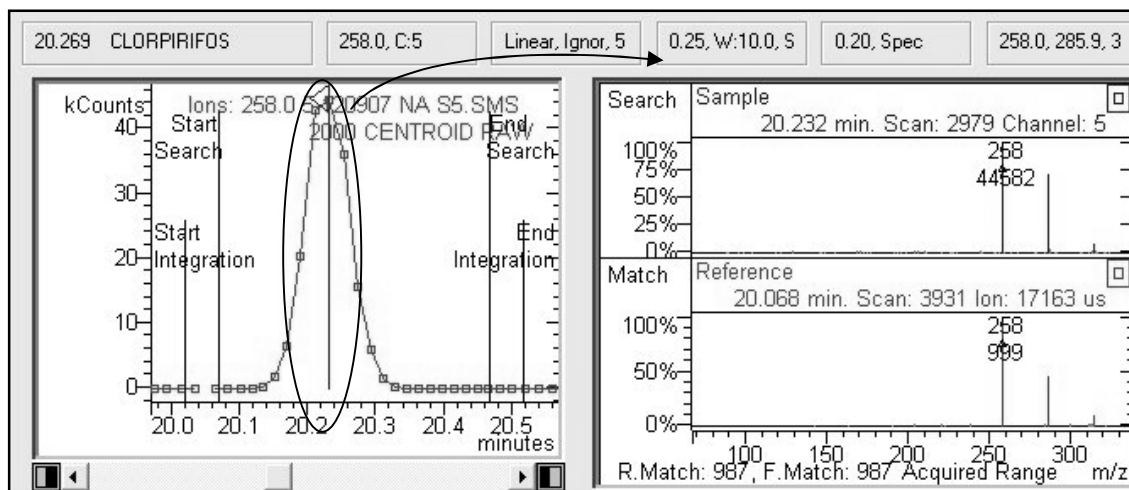


Figura 9.- Cromatograma de gases y espectro de masas asociado a uno de los picos cromatográficos.

A continuación, en la Figura 10, se esquematiza una configuración estándar de un cromatógrafo de gases con analizador de espectrometría de masas.

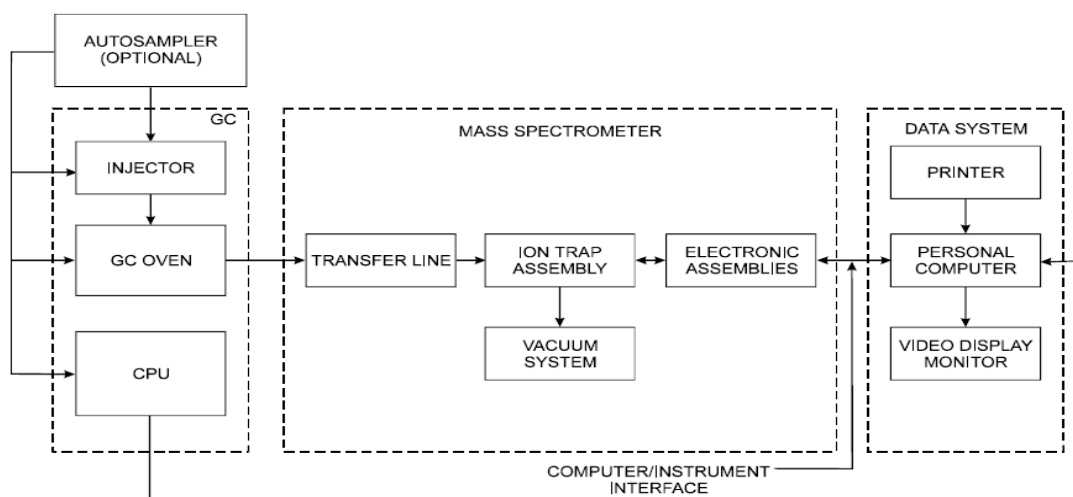
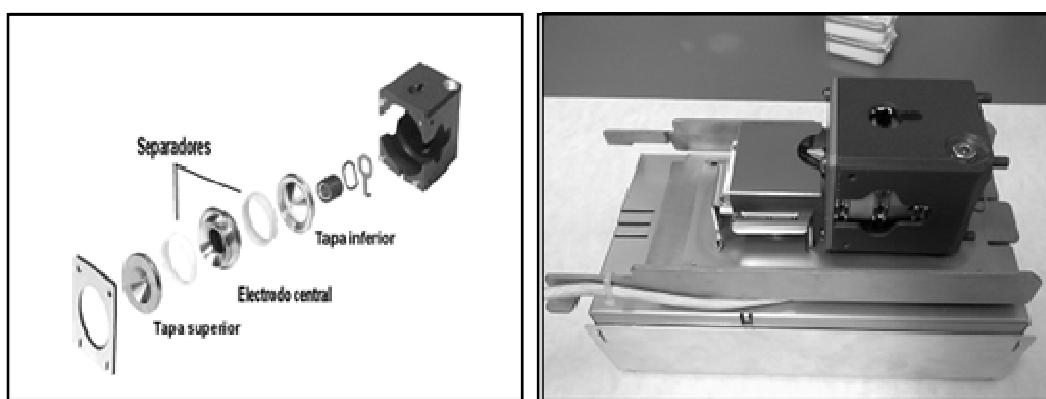


Figura 10.- Configuración estándar de un CG-Ms (Richmond, 2001).

Las limitaciones de esta técnica están en compuestos de peso atómico mayor de 650 uma, ya que no pueden desplazarse a través de las columnas capilares del cromatógrafo de gases en las temperaturas de trabajo habituales (Varian, 2000).

Los analítos separados por el cromatografo entran en la trampa iónica a traves de la transfer line. Un electrodo central en forma de anillo hiperbolico situado entre dos tapas de acero inoxidable y separados por dos cilindros de cuarzo.

En la Figura 11, podemos observar un esquema de la trampa iónica así como una foto de la cámara de ionización tipo.



*Figura 11.- Trampa iónica del Saturn 2000 de Varian (Varian, 2000).*

En la parte de la izquierda se observa la trampa iónica desmontada y sus diferentes elementos. En la derecha puede verse la trampa iónica montada junto al fotomultiplicador.

Un voltaje inicial de radiofrecuencias, aplicado al anillo central, origina una oscilación estable y el almacenamiento de todos los iones dentro de la trampa. Este movimiento puede observarse en la Figura 12.



*Figura 12.- Movimiento de los iones dentro de la trampa iónica (Almansi, 2001).*

Para la fragmentación de cada uno de los compuestos separados cromatográficamente, se utiliza el impacto electrónico. Mediante esta técnica un electrón con alta energía, proveniente de la fuente de ionización del espectrómetro de masas, impacta en una molécula neutra provocando su excitación.

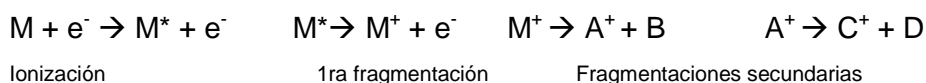
Esto se consigue mediante los electrones provenientes de un filamento incandescente, normalmente renio, que son dirigidos a través de la cámara de ionización hasta chocar con las moléculas de la muestra. La energía media de estos electrones es de 70 eV, suficiente para romper la mayoría de los enlaces moleculares de las moléculas orgánicas (Sogorb y Vilanova, 2004).

Para formar el ión molecular hace falta aproximadamente 10eV mientras que para provocar la fragmentación del ión molecular la energía oscila entre 15-20 eV.

Esta molécula neutra excitada desprende un electrón obteniéndose un ión positivo conocido como ión molecular. Este ión molecular es inestable por lo que se descompone en fragmentos de menor masa molecular obteniéndose la fragmentación característica del compuesto.

Esta fragmentación da lugar al espectro de masas que constituye la huella dactilar del compuesto. Este espectro de masas puede ser utilizado para su identificación mediante el empleo de bibliotecas de espectros.

Todos estos pasos se resumen en la siguiente secuencia (Richmond, 2001):



Para evitar colisiones entre unas moléculas y otras todo el proceso debe realizarse a alto vacío ( $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  torr), por ello es necesario que los flujos del gas portador sean lo más bajos posibles (Varian, 2000).

Posteriormente con un aumento del voltaje se desestabilizan los iones almacenados de forma que salen de la trampa en orden de menor a mayor relación masa-carga<sup>-1</sup> (m/z). De esta forma, con diversas fragmentaciones, un espectrómetro

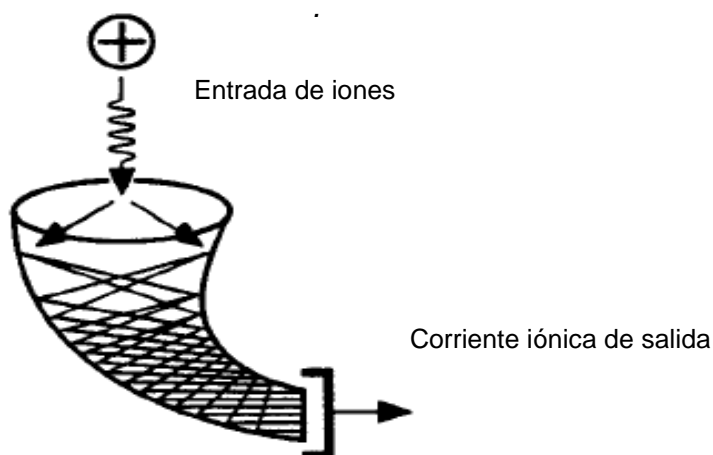
de masas de alta resolución podría separar dos iones con masas de 100.000 uma y 100.005 uma (Varian, 2000).

La detección de masas se consigue mediante un electromultiplicador que además amplifica la señal. Este detector consiste en un embudo de estaño-óxido de estaño que funciona como una superficie continua de díodos.

Cuando un ión choca con el dínodo primero, se libera una lluvia de electrones que, a su vez, chocan con otro dínodo y así sucesivamente para producir un efecto en cascada.

*Un gradiente de voltaje atrae el electrón hacia abajo, hacia el ánodo, donde se recogen. El multiplicador tiene una curva específica para provocar que la cascada de electrones viaje hacia abajo y se cree esta señal amplificada. (Richmond, 2001).*

En la Figura 13 puede verse un esquema del fotomultiplicador.

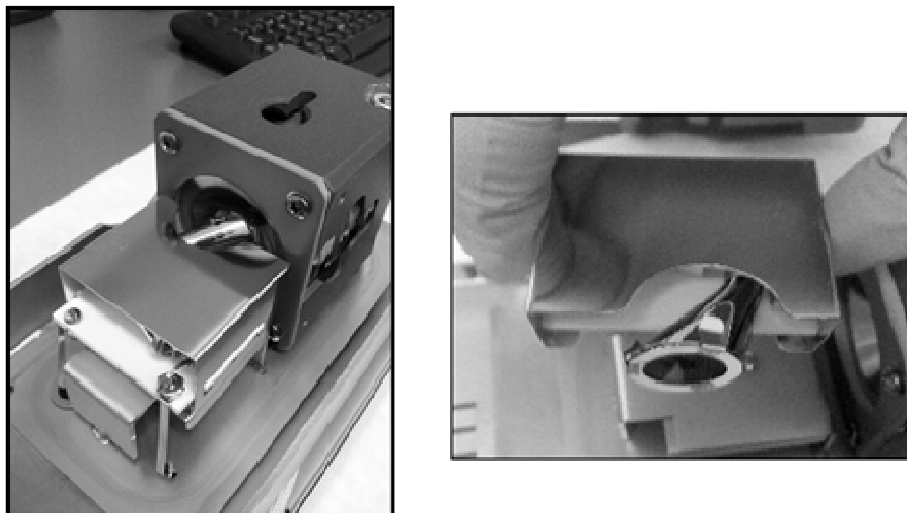


*Figura 13.- Esquema del fotomultiplicador (Richmond, 2001).*

La señal de esta forma se amplifica  $10^5$  veces de forma que un solo ión provoca una señal equivalente a 100.000 electrones. Un electrómetro asociado con el multiplicador de electrones convierte la señal de la corriente de iones en una señal de voltaje de aproximadamente 1V. (Richmond, 2001)

La Figura 14 muestra una vista del fotomultiplicador a la salida de la trampa iónica (fotografía de la derecha) y otra de detalle en la que se ve el cono de entrada

(fotografía de la izquierda). Fotografías tomadas del equipo utilizado en el presente trabajo.



*Figura 14.- Fotomultiplicador del Saturn 2000 de Varian.*



#### 4. OPTIMIZACIÓN DE LA EXTRACCIÓN DE PLAGUICIDAS.

El método analítico convencional está basado en procedimientos clásicos con extracción única con acetona (Luke *et al.*, 1988) y acetato de etilo (Waliszewski *et al.*, 1988 y 1997) como solventes de extracción para su adecuación al estudio de muestras de naranjas. “

El acetato de etilo ha sido ampliamente utilizado para la extracción de residuos de plaguicidas en muestras de origen vegetal, habiendo sido incluso introducido como método de análisis oficial en Suecia y España (Mol *et al.*, 2007). El uso de acetato de etilo presenta la ventaja de ser un disolvente inmiscible con el agua, permitiendo la separación de ambos sin la necesidad de usar disolventes no polares.

La optimización de la extracción sólido-líquido está directamente relacionada con el aumento de la solubilidad de los plaguicidas en el extractante orgánico.

Los factores que afectan a la solubilidad según Riaño (2007) son:

- La temperatura. Debido a la volatilidad de los plaguicidas y disolventes utilizados, así como la termolabilidad de alguno de ellos, este es un factor que no se estudiará.
- La presión. No se estudiará al realizarse todas las operaciones a presión ambiental.
- La naturaleza del disolvente, siendo importante:
  - o La polaridad. Para su estudio se puede adicionar cloruro sódico que aumenta la diferencia de constante dieléctrica entre las fases orgánicas y acuosas aumentando el coeficiente de reparto.
  - o La acidez del medio. Al tratarse la naranja de un cítrico, el medio ácido de la matriz provoca la presencia de especies protonadas de los plaguicidas más polares, por lo que estas especies iónicas tienen poca afinidad por el medio orgánico. La adición de

bicarbonato sódico tampona el medio ácido proporcionado por el ácido cítrico. Esto favorece el paso a la fase orgánica de estas sustancias.

## 5. VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA.

La validación de una metodología analítica es la confirmación, a través del examen y el aporte de evidencias objetivas, de que esa metodología cumple con los requisitos particulares para su uso específico previsto (UNE-EN ISO/IEC 17025:2005).

Las estrategias de validación del ensayo de residuos de pesticidas en muestras de naranja siguen las directrices expuestas en los siguientes documentos:

- UNE-EN ISO/IEC 17025:2005 “Requisitos generales relativos la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración”.
- NT-19 Rev2. Abril 2006. Laboratorios de ensayo: acreditación de análisis de residuos de plaguicidas en productos alimenticios.
- Quality control procedures for pesticide residues analysis Document SANCO 10684/2009

Según estos documentos y normas, en la validación completa del método de ensayo, se deben documentar los siguientes parámetros:

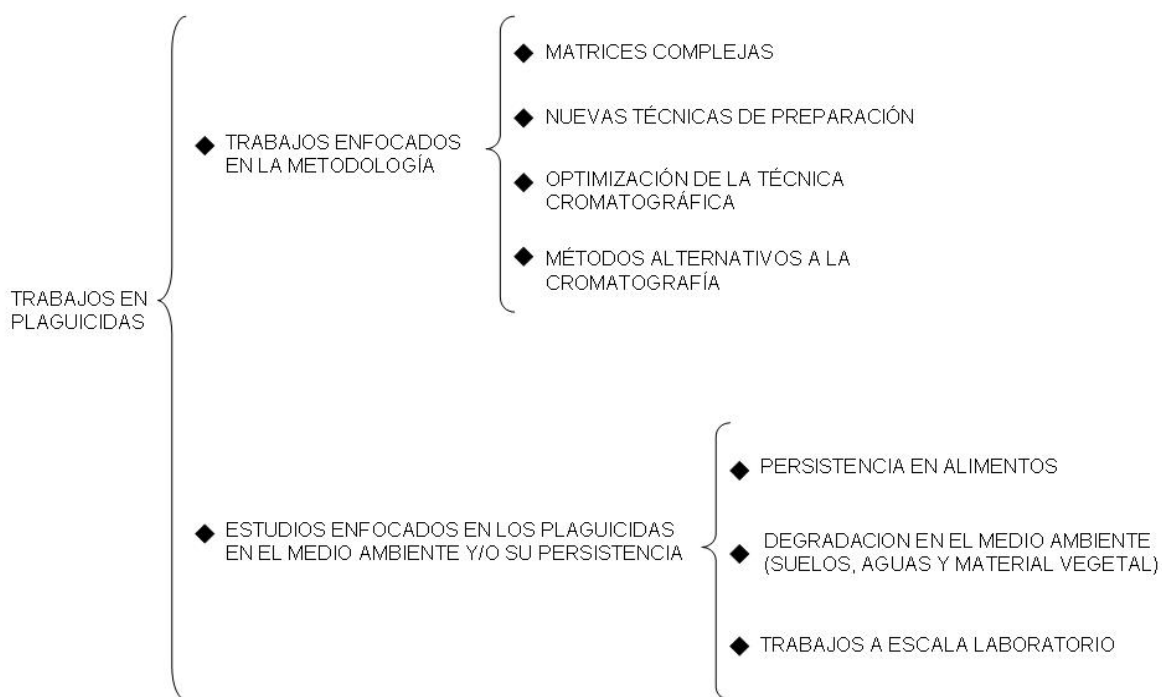
- El límite de cuantificación.
- La linealidad en el rango adecuado.
- Estudio de la precisión y recuperación a diferentes niveles incluido el límite de cuantificación que justifique su rango de trabajo.
- Reproducibilidad.
- Selectividad y especificidad.



## 6. ANTECEDENTES.

Los trabajos realizados con anterioridad en el campo de plaguicidas pueden agruparse en dos grandes grupos. Un primer grupo centrado en la búsqueda de nuevas metodologías de análisis y/o en su optimización y otro gran grupo centrado en el estudio de la influencia, acción y actividad de los plaguicidas en el medio ambiente y/o su persistencia.

En la Figura 15 podemos ver esquematizadas las principales líneas de investigación en el campo de plaguicidas.



*Figura 15.- Principales líneas de investigación en plaguicidas.*

### 6.1. Trabajos enfocados en la metodología.

Entre los trabajos de investigación centrados en la metodología se distinguen:

a) Trabajos enfocados en la determinación de plaguicidas en matrices especialmente complejas y/o poco estudiadas. Como ejemplos de este grupo pueden citarse trabajos realizados sobre la determinación de plaguicidas en miel, matriz complicada por su alto contenido en azúcar que interfiere en la determinación por espectrometría de masas.

Albero (2009 ) desarrolla un método basado en la extracción en fase sólida para CG-masas obteniendo resultados validados para más de 50 plaguicidas con límites de detección (LDC) inferiores a 5 µg/kg.

Blasco *et al.* (2011) compara distintas técnicas de extracción obteniendo recuperaciones superiores al 90% para el 58% de los plaguicidas estudiados para el método QuEChERS, que consiste en la extracción con acetonitrilo, sulfato de magnesio y cloruro sódico.

Blasco *et al.*, (2004) estudia cítricos, donde la extracción se complica por su alta acidez, en este caso se valida un método para 6 plaguicidas por cromatografía líquida de alta resolución con analizador de masas en extracción con acetato de etilo y sulfato sódico.

Otros trabajos utilizan matrices poco estudiadas como pueden ser la manzana, tal es el caso de Neicheva *et al.* (1988), que estudió la determinación de 8 plaguicidas organofosforados en manzana y agua por cromatografía gaseosa con analizador de masas de captura electrónica.

Subía *et al.* (2009), estudia plaguicidas en el Te encontrando que el tiempo de persistencia de la Lambda Cihalotrina es de 5 días, sin encontrarse transferencia de esta desde la planta a la infusión.

Plaza *et al.*, (2007), estudian la puesta a punto de un método para la determinación de 50 pesticidas del tipo PCBs por CG con analizador de triple cuadrupolo o en matriz grasa en huevos.

Ferrer *et al.*, (2005) desarrollan un método analítico para la determinación de pesticidas en aceite de oliva y aceituna por cromatografía líquida y cromatografía gaseosa con espectrometría de masas.

Amvrazi y Albanis, (2006) determinan 35 plaguicidas en aceite de oliva usando técnicas de extracción líquido-líquido y determinación por cromatografía gaseosa con detectores nitrógeno, fósforo y espectrómetro de captura electrónica.

b) Trabajos enfocados en el desarrollo de técnicas alternativas de preparación de muestras para determinación de plaguicidas.

Existen estudios sobre sistemas en flujo continuo y discontinuo como el de Bracho del Río, (1998).

Trabajos en automatización y miniaturización de sistemas de screening como el de Columé, (2001) que obtiene preparaciones de muestra completamente automatizadas o trabajos sobre la optimización de la preparación de muestras mediante microondas y fluidos presurizados como el de Esteve (2007) que obtiene resultados al menos equivalentes a los procesos de extracción clásicos.

Oepkemeiera *et al.* (1999) estudian la toma de muestras en aire mediante inmunosorbentes enzimáticos obteniendo un método de toma de muestra que permite el análisis posterior tanto por cromatografía gaseosa como por ELISA.

c) Un tercer grupo metodológico incluye trabajos orientados en la optimización de la propia técnica cromatográfica.

Cabe mencionar trabajos sobre analizadores de triple cuadrupolo y tiempo de vuelo como el de Grimalt (2009), en el cual se utiliza un método de extracción con acetato de etilo y se comparan ambas técnicas.

Trabajos sobre plaguicidas carbámicos como los de Perales (1996) que utiliza método cromatográfico por cromatografía líquida de alta resolución y los de Terán (1998) que estudia la fotodescomposición por luz ultravioleta.

Estudios en cromatografía de capa fina como el de Neicheva *et al.*, (1990) optimizan un método para 18 plaguicidas por separación en capa fina con silica gel GF254 y posterior determinación con UV

Otros trabajos comparan analizadores de masas de triple cuadrupolo y simple cuadrupolo como los realizados por Soler *et al.* (2005) obteniéndose buenos resultados de sensibilidad y selectividad para concentraciones de mg/kg con ambas técnicas, en el cual se utiliza un método de extracción con acetato de etilo y sulfato sódico anhidro.

d) Por último, trabajos que como los de Garcés (2008), describen métodos alternativos a la cromatografía como son los inmunoensayos rápidos, obteniendo un método ELISA que permite determinar los cuatro organofosforados estudiados por debajo de los límites máximos de residuos establecidos para aceite de oliva.

Hernández (2005), utiliza electroforesis capilar acoplada a espectrometría de masas poniendo a punto una serie de metodologías analíticas para la determinación de diversos grupos de pesticidas en muestras de zumos de frutas, aguas minerales y de estanque, bebidas de soja y suelos.

Trabajos sobre estudios de espectrofotometría realizados por Kazemipour *et al.*, (2002) obteniéndose un método rápido, selectivo y preciso para la determinación de permetrina en shampoo.

## **6.2. Trabajos enfocados en los plaguicidas en el medio ambiente y/o su persistencia.**

El segundo gran grupo de trabajos son aquellos centrados en el estudio de los plaguicidas en el medio ambiente y/o su persistencia. En este caso podemos dividir los estudios realizados en campo y aquellos realizados a escala de laboratorio:

a) Estudios en campo. Existen trabajos de campo en distintas variedades de naranja, como el de Berrada *et al.*, (2010), que estudió la aparición de 32 plaguicidas en muestras comerciales durante 22 meses y Blasco *et al.*, 2006, en el que se realiza un estudio estadístico de la aparición de 10 plaguicidas en 52 muestras.

Estudios en otras frutas y hortalizas como el estudio de plaguicidas en el pimiento realizado por Fenoll *et al.* (2009). Fenoll estudió los porcentajes de disipación de insecticidas y fungicidas en pimiento, tanto en invernadero como en condiciones de almacenaje refrigerado observando un claro aumento del tiempo de vida medio de éstos en condiciones de refrigeración.

Chen *et al* (2011) estudian plaguicidas en diversas frutas y vegetales. Pese a no encontrar niveles altos de los plaguicidas estudiados en las muestras analizadas en la ciudad de Xiamen entre 2006 y 2009 recomienda un mayor control de estos en su aplicación.

Otro subgrupo lo constituyen aquellos trabajos orientados al estudio de degradación de los plaguicidas en el medio ambiente, divididos en aquellos centrados en el suelo, en el agua o en el material vegetal:

De los trabajos enfocados en el suelo tenemos a Fenoll *et al.*, (2011) que estudia el porcentaje de degradación de insecticidas por la solarización y biosolarización de suelos.



Schaefer *et al.* (1991) se centran en la persistencia del piriproxifen encontrando que con la aplicación de 0.11 kg de plaguicida por hectárea se inhibía el crecimiento del mosquito, *Aedes spp.*, durante más de dos meses.

Xiaoqiang *et al.*, (2008) estudian la degradación del clorpirifos y del clortalonil obteniendo vidas medias entorno a 3 días en suelo y los trabajos de Venkata *et al.*, (2004), sobre la recuperación de suelos contaminados por plaguicidas mediante el uso de biomasa obteniendo vidas medias del clorpirifos de 17.5 horas para aportaciones de 6000 µg de biomasa por gramo de suelo.

En este mismo sentido, Tejada *et al.* (2011) estudian la influencia de diferentes enmiendas orgánicas en la toxicidad de clorpirifos en los microorganismos del suelos, así como en dos especies de lombrices de tierra. En este trabajo los autores llegan a la conclusión de que el uso de emiendas orgánicas reduce la toxicidad de este insecticida tanto en los microorganismos del suelo, como en las lombrices de tierra. Por otro lado, Tejada *et al.* (2014), en un experimento llevado a cabo en suelos contaminados con clorpirifos, concluyen que el uso de diferentes bioestimulantes disminuyen la toxicidad del insecticida, a la vez que aumenta la velocidad de biodegradación del mismo.

Otros trabajos más generales como Castro (2002) que estudia la determinación, persistencia y distribución de insecticidas de uso agrícola en el medio ambiente obteniendo vidas medias en suelo de 14 y 17 días para el clorpirifos y entre 28 y 40 días para el endosulfan.

Fernandes, (2004), que estudia el comportamiento de plaguicidas en suelos de Andalucía Occidental y Bajo Alentejo, estudiando la adsorción de estos en el suelo en función de su contenido en arcilla y materia orgánica o Sánchez, (2011) que utiliza los complejos arcilla-liposomas en la formulación de herbicidas de liberación lenta.

Otro subgrupo son los estudios centrados en el agua como el de Liu *et al.*, (2001), que estudió la hidrólisis del clorpirifos en agua de mar, obteniendo vidas medias entre 24 y 126 días o el de Moorea *et al.*, (2001), que estudia la minimización del transporte y pérdida de atrazina y lambda-cihalotrina por las aguas de lluvia con el uso de diques de drenaje con vegetación.

Hay trabajos que abarcan tanto material vegetal como suelo y aguas como Zhang *et al.* (2012) que estudió la disipación de clorpirifos en arroz, suelo y agua. Obteniendo valores para la vida media del clorpirifos en arroz entre 4.32 y 3.86 días.

Gámiz, (2012) que estudia el uso de residuos orgánicos como los alpeorujos y arcillas modificadas para aumentar la eficacia y reducir la contaminación en suelos y

aguas y Trigo (2010) que estudia la eficacia de las arcillas en la reducción de la contaminación de herbicidas del olivar en las aguas residuales

b) Como último grupo de trabajos de degradación y/o persistencia se consideran los ensayos a nivel de laboratorio.

En este caso existen ensayos de degradación microbiana como Dowd *et al.*, (1987), que estudio la oxidación de la permetrina y el fenvalerato por *Pseudoplusia includens* y *Heliothis virescens*.

Lu *et al.*, (2012), estudian la biodegradación del clorpirifos y el 3,5,6-tricloro-2-piridinol por *Cupriavidus sp.* DT-1.

Otros estudios de estabilidad como Kocourek *et al.*, (1998) que estudio la estabilidad de los plaguicidas en los extractos preparados en matriz obteniendo estabilidades superiores a 40 días en extractos almacenados a 20°C.

## 7. JUSTIFICACIÓN.

Los límites máximos de residuos están establecidos por el Reglamento (CE) nº 396/2005.

Sin embargo, en lo que se refiere a frutas y hortalizas, este reglamento comprende exclusivamente las materias primas y no los productos elaborados.

En el presente trabajo se estudian las posibles concentraciones de los plaguicidas en las distintas zonas de la fruta, ya que es posible que un lote de producción se encuentre dentro de los límites marcados por la normativa vigente pero que una vez transformado el producto resultante contenga una cantidad superior al LMR.

Así mismo es posible que los plaguicidas se degraden más lentamente en el producto transformado que en el fruto pudiendo ser aconsejable bajar el LMR en este caso o por el contrario que se degrade más rápidamente pudiendo en este caso tener un LMR más permisivo.

Cada plaguicida tiene sus propias particularidades por lo que cada situación debe resolverse partiendo desde un planteamiento general a un análisis particular caso a caso.

La hipótesis de partida es que los plaguicidas desde el momento de la aplicación se ven sometidos a fenómenos de movilidad a través de las distintas partes de la naranja (cáscara, pulpa y zumo) así como de degradación con el tiempo. La movilidad y la degradación pueden depender de la zona en que se encuentre el plaguicida.

Un punto en el que se pondrá especial atención es en los plaguicidas utilizados post-cosecha ya que poseen LMR significativamente superiores al resto y son aplicados a la fruta inmediatamente antes de su puesta en el mercado, no teniendo plazo de seguridad (tiempo indicado por el fabricante entre el momento de su aplicación y el momento de cosecha).

Así, el presente trabajo consta de una primera fase de optimización de la metodología y su posterior validación conforme a los criterios de ENAC (Entidad Nacional de Acreditación) y posteriormente una segunda fase en la que se estudia la movilidad de los plaguicidas en las distintas zonas de la naranja y su degradación con el tiempo. Esto a su vez se lleva a cabo en dos fases una primera a nivel de laboratorio y una segunda a nivel de campo.

**OBJETIVOS.**



## 8. OBJETIVOS.

Los objetivos principales de la presente tesis son:

1.- Estudio de la influencia de la variación de la constante dieléctrica en la extracción de plaguicidas en naranja mediante la adición de NaCl al medio. Se estudiará en medio ácido (pH de la naranja) y en medio tamponado (adicionando  $\text{NaHCO}_3$ ).

2.- Validación del método optimizado según los criterios establecidos por la Entidad Nacional de Acreditación (ENAC)..

3.- Estudio de la degradación de plaguicidas habitualmente aplicados en campo y plaguicidas post-cosecha en la naranja completa, en la pulpa y en la cáscara tanto en condiciones de envasado como en abierto.

5.- Estudio en campo de la degradación de plaguicidas en la naranja y su movilidad en el fruto durante el plazo de seguridad alimentaria.





## **MATERIALES Y MÉTODOS.**



## 9. MATERIALES.

### 9.1. Plaguicidas.

En la Tabla 4 se listan los patrones comerciales de los plaguicidas objeto del estudio en laboratorio, todos ellos de calidad PAR, para análisis de residuos. En ella se indica código del reactivo, lote y proveedor de los patrones utilizados en el estudio.

Así mismo se incluye el trifenilo fosfato (o TPP) que se utilizará como patrón interno en los estudios de validación y controles de calidad con objeto de controlar las recuperaciones de las muestras.

*Tabla 4.- Plaguicidas objeto del presente trabajo.*

REACTIVO	PROVEEDOR	REACTIVO	PROVEEDOR
ACRINATRINA	Dr.Ehrenstorfer	KRESOXIM-METILO	Dr.Ehrenstorfer
AZINFOS-ETILO	Dr.Ehrenstorfer	LAMBDA-CIHALOTRINA	Sigma-Aldrich
BENALAXIL	Dr.Ehrenstorfer	LINDANO	Dr.Ehrenstorfer
BIFENTRINA	Dr.Ehrenstorfer	MALATION	Dr.Ehrenstorfer
BITERTANOL	Dr.Ehrenstorfer	MECARBAM	Sigma-Aldrich
BROMOFOS-ETILO	Sigma-Aldrich	METALAXILO	Dr.Ehrenstorfer
BROMOFOS-METILO	Dr.Ehrenstorfer	METIDATION	Dr.Ehrenstorfer
BROMOPROPILATO	Dr.Ehrenstorfer	METIOCARB	Dr.Ehrenstorfer
BUPIRIMATO	Dr.Ehrenstorfer	METRIBUCINA	Dr.Ehrenstorfer
BUPROFEZINA	Dr.Ehrenstorfer	MICLOBUTANIL	Dr.Ehrenstorfer
CIFLUTRINA	Sigma-Aldrich	NUARIMOL	Dr.Ehrenstorfer
CIPERMETRINA	Sigma-Aldrich	2-FENILFENOL	Dr.Ehrenstorfer
CIPROCONAZOL	Dr.Ehrenstorfer	OXADIXILO	Dr.Ehrenstorfer
CLORDANO-CIS	Dr.Ehrenstorfer	OXIFLUORFEN	Sigma-Aldrich
CLORDANO-TRANS	Dr.Ehrenstorfer	PARATION-ETILO	Dr.Ehrenstorfer
CLORFENVINFOS	Dr.Ehrenstorfer	PARATION-METILO	Dr.Ehrenstorfer
CLORPIRIFOS	Dr.Ehrenstorfer	PENCONAZOL	Dr.Ehrenstorfer
CLORPIRIFOS-METILO	Dr.Ehrenstorfer	PENDIMETALINA	Sigma-Aldrich
DELTAMETRINA	Dr.Ehrenstorfer	PERMETRIN	Dr.Ehrenstorfer
DIAZINON	Dr.Ehrenstorfer	PIRAZOFOS	Dr.Ehrenstorfer
DICLOFLUANIDA	Dr.Ehrenstorfer	PIRIDABEN	Dr.Ehrenstorfer
DICOFOL	Dr.Ehrenstorfer	PIRIDAFENTION	Dr.Ehrenstorfer
DIELDRIN	Dr.Ehrenstorfer	PIRIFENOX	Dr.Ehrenstorfer
DIETOFENCARB	Dr.Ehrenstorfer	PIRIMICARB	Dr.Ehrenstorfer
DIFLUFENICAN	Sigma-Aldrich	PIRIMIFOS-METIL	Dr.Ehrenstorfer
DINICONAZOL	Dr.Ehrenstorfer	PIRIPROXIFEN	Dr.Ehrenstorfer
ENDOSULFAN ALFA	Dr.Ehrenstorfer	PROCIMIDONA	Dr.Ehrenstorfer
ENDOSULFAN BETA	Dr.Ehrenstorfer	PROMETRINA	Dr.Ehrenstorfer
ENDOSULFAN SULFATO	Dr.Ehrenstorfer	PROPARGITA	Dr.Ehrenstorfer
ESFENVALERATO	Dr.Ehrenstorfer	PROPICONAZOL	Dr.Ehrenstorfer

Tabla 4 cont. - Plaguicidas objeto del presente trabajo.

REACTIVO	PROVEEDOR	REACTIVO	PROVEEDOR
ETION	Dr.Ehrenstorfer	PROPIZAMIDA	Dr.Ehrenstorfer
ETOFUMESATO	Sigma-Aldrich	PROSULFOCARB	Dr.Ehrenstorfer
FEMPROPATRINA	Dr.Ehrenstorfer	PIRIMETANIL	Dr.Ehrenstorfer
FENARIMOL	Dr.Ehrenstorfer	QUINALFOS	Dr.Ehrenstorfer
FENAZAQUINA	Sigma-Aldrich	TAU-FLUVALINATO	Sigma-Aldrich
FENCLORFOS	Dr.Ehrenstorfer	TEBUCONAZOL	Dr.Ehrenstorfer
FENITROTION	Dr.Ehrenstorfer	TEBUFEMPIRAD	Dr.Ehrenstorfer
FENOXICARB	Dr.Ehrenstorfer	TERBUTILACINA	Sigma-Aldrich
FENVALERATO	Dr.Ehrenstorfer	TETRACLORVINFOS	Dr.Ehrenstorfer
FLUCITRINATO	Dr.Ehrenstorfer	TETRADIFON	Dr.Ehrenstorfer
FOLPET	Dr.Ehrenstorfer	TRIADIMEFON	Dr.Ehrenstorfer
FOSALON	Dr.Ehrenstorfer	TRIAZOFOS	Dr.Ehrenstorfer
FOSMET	Dr.Ehrenstorfer	TRIFENIL FOSFATO (PI)	Panreac
IMAZALIL	Sigma-Aldrich	VINCLOZOLINA	Dr.Ehrenstorfer
IPRODIONA	Dr.Ehrenstorfer		

Con los plaguicidas incluidos en este listado se garantiza que el estudio se realiza sobre prácticamente todas las familias de plaguicidas según su acción específica.

En el Anexo 1, se muestra la estructura, fórmula molecular, familia química, tipo de plaguicida, número CAS, peso molecular así como límite máximo de residuo de cada uno de ellos.

En las pruebas de campo se utilizarán productos comerciales de los plaguicidas utilizados en el cultivo de la naranja. En la Tabla 5 se listan dichos productos.

Tabla 5.- Productos comerciales utilizados en las pruebas de campo.

nº	COMPUESTO	PRODUCTO COMERCIAL	FABRICANTE	PLAZO DE SEGURIDAD (días)
26	CLORPIRIFOS	INSECT 48	FERCAMPO	21
84	LAMBDA-CIHALOTRINA	KARATE	SYNGENTA	7
91	PERMETRIN	PIBELTE 25	PROBELTE	15
20	PIRIMIFOS-METIL	METIL PIRIMIFOS	SYNGENTA	3
83	PIRIPROXIFEN	EXPEDIENT 10 EC	SAPEC AGRO	30

## 9.2. Muestras de naranjas.

Para los ensayos de laboratorio se utilizan naranjas “blanco”. Estas muestras pertenecen al grupo Navel, variedad navelina y proceden de huertos familiares localizados en la finca La Jarilla, San José de la Rinconada (Sevilla). En los cuales se tiene la seguridad de no haber sido tratadas con ningún plaguicida.

Para las pruebas de campo se utilizan las muestras recolectadas en las siguientes fincas:

Huerto familiar “La Jarilla”.

San José de la Rinconada (Sevilla).

Latitud 37°28'59.71"N Longitud 5°54'23.48"O

Variedad Navelina.

Finca agrícola “Peña de la Sal”.

Alcolea del Río (Sevilla).

Latitud 37°36'39.67"N Longitud 5°37'6.75"O

Variedad Navel.

A continuación, en las Figura 16 y Figura 17, podemos ver dos vistas aéreas de las fincas utilizadas.



*Figura 16.- Vista aérea del huerto familiar “La Jarilla”.*



*Figura 17.- Vista aérea de la finca agrícola “Peña la Sal”.*

## **10. DETERMINACION DE PLAGUICIDAS EN NARANJA, OPTIMIZACIÓN DE LA EXTRACCIÓN CON ACETATO DE ETILO.**

Partiendo de un método analítico convencional como es el prEN 12393-2, se optimizan las condiciones de acidez y polaridad del extractante para favorecer la extracción de los plaguicidas de la naranja.

Teniendo en cuenta estos factores, se realizaron tres recuperaciones al nivel del límite de cuantificación con la adición de cloruro sódico y/o bicarbonato sódico y sin ellos como se describe en el apartado 10.2.4.

Todos los controles de calidad así como los criterios de aceptación de estos se han tomado siguiendo las recomendaciones del “Method validation and quality control procedures for pesticides residues analysis in food and feed Document nº SANCO /10684/2009”. Texto guía para la acreditación de estas analíticas por la UNE-EN ISO/IEC 17025:2005 “Requisitos generales relativos a la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración”.

### **10.1. Toma de muestras en campo.**

La sistemática seguida está de acuerdo con el método descrito en el Real Decreto 290/2003, de 7 de marzo, por el que se establecen los métodos de muestreo para el control de residuos de plaguicidas en los productos de origen vegetal y animal.

Los cítricos son recolectados de los cuatro puntos cardinales del árbol y a dos alturas del mismo. Los árboles se eligen dentro de la parcela de la forma más dispersa posible. Se realiza esta toma al menos en 4 árboles.

La muestra de naranja así obtenida se traslada al laboratorio en un recipiente limpio e inerte que ofrezca protección suficiente contra contaminación, daños y pérdidas. El recipiente deberá quedar cerrado herméticamente, etiquetado de manera segura y acompañado del registro de muestreo.

Las muestras antes de ser introducidas en el proceso analítico son inspeccionadas con objeto de ver su correcto estado de conservación, cantidad suficiente de muestra y ausencia de patologías visibles. (RD 290/2003, ver Tabla 6)

*Tabla 6.- Naturaleza y cantidad mínima de muestra, RD 290/2003.*

Clasificación de los productos	Naturaleza de las muestras primarias que han de tomarse	Tamaño mínimo de muestra
Productos frescos de tamaño pequeño, unidades < 25 g.	Unidades enteras, o envasadas, o tomadas con un instrumento de muestreo.	1 Kg.
Productos frescos de tamaño medio, unidades de 25-250 g.	Unidades enteras.	1 kg (al menos 10 ud).

Las muestras se conservan en refrigeración hasta su tratamiento. El plazo máximo entre la recogida de muestra y la realización de la molienda es de 3 días.

## 10.2. Preparación de muestras

### 10.2.1. Obtención de la alícuota de muestra, naranja completa.

Para determinar los plaguicidas en la naranja se toma esta entera según el Anexo I del RD 280/1994.

La totalidad de muestra se cuarteo hasta obtener 1 kg con un mínimo de 10 unidades. La fracción de muestra así obtenida se cuarteo con un cuchillo en trozos inferiores a 5 cm y se tritura con una batidora-trituradora durante 2 minutos.

Se debe obtener la completa trituración, ausencia de grumos en la masa. Esto proporciona la homogeneidad y representatividad suficiente de la muestra originaria para poder proceder a la determinación cromatográfica de los residuos de plaguicidas.

La fracción así obtenida está lista para ser sometida a la extracción con acetato de etilo (apartado 10.2.4.).



#### 10.2.2. Obtención de la alícuota de muestra, cáscara de naranja.

Se pela una cantidad suficiente de naranjas para obtener 1 kg de cáscara, con un mínimo de 10 naranjas. Requisitos equivalentes a los descritos en el RD 280/1994.

La fracción de muestra así obtenida se cuartea con un cuchillo en trozos inferiores a 5 cm y se tritura con una batidora-trituradora durante 2 minutos.

La fracción así obtenida está lista para ser sometida a la extracción con acetato de etilo (apartado 10.2.4.).

#### 10.2.3. Obtención de la alícuota de muestra, zumo de naranja.

Con la ayuda de exprimidor se obtiene al menos 500 ml de zumo, con un mínimo de 10 naranjas. Requisitos equivalentes a los descritos en el RD 280/1994.

La fracción así obtenida está lista para ser sometida a la extracción con acetato de etilo. Apartado 10.2.4.

#### 10.2.4. Optimización de la extracción de plaguicidas con acetato de etilo.

Se pesa una cantidad de muestra conocida y se adiciona un volumen de la disolución de 5 ppm de Trifenilo fosfato (TPP) como patrón interno para tener una concentración teórica final en el extracto de 0.5 ppm, se deja reposar 10 minutos con objeto de favorecer la mezcla íntima del patrón con la muestra.

Una vez transcurrido ese tiempo se le añade acetato de etilo (PAR) en una proporción 1:5 p/v.

Para el estudio de optimización de la extracción de plaguicidas se realizaron tres recuperaciones al nivel del límite de cuantificación con la adición de cloruro sódico y/o bicarbonato sódico y sin ellos.

a) Extracción sin modificar la polaridad del medio extractante ni su pH:

En este caso solo se añaden 10 g de sulfato sódico anhidro al acetato de etilo que se usa en la extracción de plaguicidas con objeto de eliminar la mayor parte de agua presente en el extracto. En estos ensayos se obtuvieron extractos con  $\text{pH} = 4.00 \pm 0.11$

b) Extracción modificando solo la polaridad del medio extractante:

Se añaden 10 g de sulfato sódico anhidro y 5 g de cloruro sódico al acetato de etilo que se usa en la extracción de plaguicidas con objeto de eliminar la mayor parte de agua presente en el extracto y maximizar la diferencia de polaridad entre la fase orgánica y la acuosa. Se añade cloruro sódico en exceso con objeto de saturar de este la fase acuosa. En estos ensayos se obtuvieron extractos con  $\text{pH} = 3.97 \pm 0.13$

c) Extracción modificando la polaridad y el pH del medio extractante:

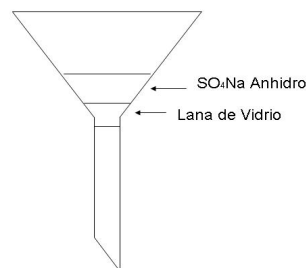
Se añaden 10 g de sulfato sódico anhidro, 5 g de bicarbonato sódico y 5 g de cloruro sódico al acetato de etilo que se usa en la extracción de plaguicidas con objeto de eliminar la mayor parte de agua presente en el extracto, maximizar la diferencia de polaridad entre la fase orgánica y la acuosa y tamponar el medio a pH entre 5 y 5.5. Se añade cloruro sódico y bicarbonato sódico en exceso con objeto de saturar de estas sales la fase acuosa. En estos ensayos se obtuvieron extractos con  $\text{pH} = 7.65 \pm 0.08$

A continuación se dispersa con homogeneizador vertical de varilla (tipo Heidolph DIAX 900) durante 2 minutos a una velocidad de 40.000 revoluciones por minuto.

La alta velocidad de las cuchillas junto a los fenómenos de osmosis producidos por el acetato de etilo da como resultado la ruptura de las paredes celulares de los tejidos poniendo en contacto íntimo los plaguicidas presentes con el disolvente.

Tras la homogeneización se filtra el sobrenadante a través de lana de vidrio/sulfato sódico anhidro, ver Figura 18. Se recoge el filtrado en matraz esférico.

*Figura 18.- Esquema de filtración con torunda*



Una vez completada la primera filtración, se vuelve a añadir 50 ml de acetato de etilo al vaso de precipitado que contiene la muestra y se repite la homogeneización.

Se filtra el segundo sobrenadante, reuniéndose ambas fracciones de acetato de etilo en el matraz esférico.

#### 10.2.5. Preconcentración en ciclohexano.

El extracto de acetato de etilo se rotaevapora a 40°C y se reconstituye con 10 ml de una solución de Ciclohexano/Acetato de Etilo en una relación 9:1.

Se introduce en el baño de ultrasonidos para favorecer la disolución de los pesticidas mediante un movimiento giratorio hasta su completa disolución.

En las muestras así preparadas se analizan los plaguicidas en un plazo máximo de 24 horas.

En la Figura 19 pueden observarse algunas de las disoluciones que se obtienen a lo largo del proceso analítico hasta la obtención de la alícuota de medida.



*Figura 19.- Pasos de la preparación de la alícuota de medida*

### **10.3. Preparación de rectas de calibrado**

#### 10.3.1 Preparación de extracto blanco de matriz.

Todas las disoluciones que se van a analizar en el equipo de CG-MSMs deben prepararse en extracto blanco de matriz, nunca en disolventes puros.

Este extracto blanco de matriz se prepara tomando la muestra de naranja blanco inicial, siguiendo el procedimiento de extracción descrito en el apartado 10.2.4 pesando en este caso el doble de muestra, naranja completa, sin añadir trifenilo fosfato (TPP).

#### 10.3.2 Preparación patrón interno (TPP) de 5ppm.

Disolución TPP de 5 ppm. Se realiza a partir de trifenilo fosfato sódico sólido. Esta disolución se conserva congelada durante un periodo máximo de 6 meses.

#### 10.3.3 Preparación de disolución madre de 2 ppm

Se preparan disoluciones madre individuales de cada uno de los plaguicidas indicados en la Tabla 7. Se pesa la cantidad de patrón comercial de referencia necesario para obtener una concentración de  $1000 \pm 50$  mg/l y se diluye con el disolvente indicado en la tabla.

Estas disoluciones se guardan congeladas siguiendo las especificaciones más restrictivas descritas por el proveedor en los certificados de reactivo (temperatura inferior a  $-18^{\circ}\text{C}$ ) durante un periodo máximo de 5 años. (SANCO/10684, 2009)

Tabla 7.- Preparación disoluciones individuales de 1000 ppm.

COMPUESTO	DISOLVENTE	PPM DIS INDIV (mg/l)	COMPUESTO	DISOLVENTE	PPM DIS INDIV (mg/l)
ACRINATRINA	ACETONA	989,8	FLUCITRINATO	ACETONA	975,0
AZINFOS-ETILO	DICLOROMETANO	997,0	FOLPET	ACETONA	990,0
BENALAXIL	DICLOROMETANO	956,4	FOSALON	ACETONA	993,0
BIFENTRINA	DICLOROMETANO	968,1	FOSMET	ACETONA	999,0
BITERTANOL	ACETONA	987,0	IMAZALIL	ACETONA	1000
BROMOFOS-ETILO	ACETONA	1003	IPRODIONA	ACETONA	991,0
BROMOFOS-METILO	ACETONA	992,0	KRESOXIM-METILO	ACETONA	966,0
BROMOPROPILATO	ACETONA	981,1	LAMBDA-CIHALOTRINA	ACETONA	991,0
BUPIRIMATO	ACETONA	994,9	LINDANO	ACETONA	1004
BUPROFEZINA	ACETONA	990,0	MALATION	ACETONA	1003
CIFLUTRINA	DICLOROMETANO	994,8	METIDATION	ACETONA	986,0
CIPERMETRINA	ACETONA	962,4	METRIBUCINA	ACETONA	625,6
CIPROCONAZOL	ACETONA	952,3	MICLOBUTANILO	ACETONA	980,1
CLORDAN-CIS	ACETONA	491,0	NUARIMOL	ACETONA	995,9
CLORDAN-TRANS	ACETONA	491,0	OXIFLUORFEN	ACETONA	985,9
CLORFENVINFOS	ACETONA	945,8	PARATION-ETILO	DICLOROMETANO	992,0
CLORPIRIFOS	ACETONA	984,1	PARATION-METILO	DICLOROMETANO	992,9
CLORPIRIFOS-METILO	ACETONA	962,2	PENDIMENTALINA	ACETONA	980,0
DELTAMETRINA	ACETONA	994,0	PERMETRINA	ACETONA	965,8
DIAZINON	ACETONA	960,9	PIRAZOFOS	ACETONA	979,7
DICLOFLUANIDA	ACETONA	980,0	PIRIDABEN	ACETONA	999,9
DICOFOL	ACETONA	963,1	PIRIDAFENTION	ACETONA	906,8
DIELDRIN	ACETONA	984,9	PIRIMIFOS-METILO	ACETONA	982,1
DIETOFENCARB	METANOL	985,0	PIRIPROXIFEN	ACETONA	994,0
DIFLUFENICAN	ACETONA	979,7	PROCIMIDONA	ACETONA	1003
DINICONAZOL	ACETONA	995,0	PROPARGITA	ACETONA	992,2
ENDOSULFAN ALFA	ACETONA	491,4	PROPICONAZOL	CICLOHEXANO	984,0
ENDOSULFAN BETA	ACETONA	491,4	PROPIZAMIDA	ACETONA	995,9
ENDOSULFAN SULFATO	ACETATO DE ETILO	1007	PROSULFOCARB	ACETONA	968,1
ESFENVALERATO	ACETONA	1003	QUINALFOS	ACETONA	996,8
ETION	ACETONA	1026	TAU-FLUVALINATO	ACETONA	934,2
ETOFLUMESATO	ACETONA	993,0	TEBUCONAZOL	ACETONA	984,0
FEMPROPATRINA	ACETONA	984,1	TEBUFEMPIRAD	ACETONA	1005
FENARIMOL	ACETONA	981,1	TERBUTILACINA	ACETONA	995,9
FENAZAQUIN	ACETONA	999,0	TETRACLORVINFOS	DICLOROMETANO	985,1
FENCLORFOS	ACETONA	991,0	TETRADIFON	ACETONA	978,0
FENITROTION	DICLOROMETANO	980,9	TRIAZOFOS	ACETONA	533,5
FENOXICARB	ACETONA	988,0	TRIFENILO FOSFATO - PI	ACETONA	499,0
FENVALERATO	ACETONA	994,0	VINCLOZOLINA	ACETONA	999,0

A partir de todas las disoluciones individuales anteriores de 1000 ppm se prepara en ciclohexano calidad PAR, la disolución madre de plaguicidas mezcla de 2 ppm. Esta disolución se conserva congelada y tendrá una vigencia de 6 meses.

La disolución madre mezcla de 0.2 ppm (disolución de trabajo), se preparará a partir de la mezcla de 2 ppm cada vez que sea necesaria.

#### 10.3.4 Preparación patrones de la recta de calibrado

Se utiliza una recta de calibrado de cinco puntos entre 0.010 mg/l (LMR más bajo de los plaguicidas estudiados) y 0.200 mg/l. Este rango de calibración se obtiene siguiendo las directrices indicadas por el documento SANCO/10684-2009, en el cual se indica que la diferencia entre dos niveles consecutivos de calibración debe ser inferior a un factor de 4.

De esta forma los patrones de calibración se preparan diariamente siguiendo el esquema de la Tabla 8. Estas diluciones se realizan en viales de 2 ml que serán las que se utilicen directamente en la medida.

*Tabla 8.- Preparación de 1ml de disoluciones patrón para la recta de calibrado.*

Patrón	Volumen de Ciclohexano-AcEt 9:1 (en µl)	Volumen de Multipatrón (en µl)		Volumen de P.I (TPP) 5 ppm (en µl)	Volumen de Matriz (en µl)	Conc. Final (ppm)
		2 ppm	0.2ppm			
S1	350		50	100	500	0.010
S2	400		100		500	0.020
S3	250		250		500	0.050
S4	450	50			500	0.100
S5	400	100			500	0.200

#### Criterio de aceptación de las rectas de calibrado:

Para aceptar la recta de calibrado deben cumplirse todos los siguientes criterios (SANCO/10684-2009).

- Deberán identificarse e integrarse todas las sustancias en su límite de cuantificación (LDC). Criterios de integración e identificación se describen a continuación en el punto 11.5. Sensibilidad y especificidad del método.
- El coeficiente de correlación al cuadrado ( $r^2$ ) de la recta ha de ser mayor de 0.995
- El porcentaje de desviación estándar relativa de los factores respuesta debe ser menor de 20. Siendo el factor respuesta para cada punto el resultado de la división del área del pico entre la concentración del patrón de ese punto.

#### **10.4. Secuencia analítica.**

Siguiendo con los controles de calidad descritos por el documento SANCO/10684/2009 la secuencia analítica que se sigue durante todo el estudio es la siguiente.

- 1.- Introducción de la recta de calibrado
  - 2.- Control de recuperación al límite de cuantificación (LDC).
  - 3.- Control del blanco
  - 4.- Muestras
  - 5.- Control de fin de tanda

Con esta secuencia analítica, se realiza en cada tanda de medida los siguientes controles de calidad para dar por correctos los datos obtenidos.

##### 10.4.1 Control de la sensibilidad y exactitud en el LDC:

La secuencia analítica comienza con la introducción de la recta de calibrado.

Con el patrón de menor concentración (S1) se realiza el control de sensibilidad del equipo.

#### 10.4.2 Verificación de las recuperaciones en el LDC.

Se analiza una recuperación al LDC de lectura equivalente a 10 ppb.

Se dopan 10 g de muestra de naranja blanco añadiéndole 50 µl de la disolución madre mezcla de 2 ppm y 1 ml de la disolución de 5ppm de TPP y sobre esta muestra se realizan los pasos anteriormente descritos para obtener la alícuota de medida (apartado 10.2.5.).

#### CRITERIOS DE ACEPTACIÓN:

a) Debe identificarse e integrarse correctamente todos los analitos. Ver criterios de selectividad y especificidad en el apartado 11.5.

b) Las recuperaciones individuales deben estar entre el 70-120 % para todos los analitos.

#### 10.4.3 Muestra Blanco:

Se realiza una determinación siguiendo todos los pasos anteriormente descritos con una muestra de naranja que esté limpia de pesticidas.

CRITERIO DE ACEPTACIÓN: No deben cuantificarse ninguna sustancia por encima de 0.003 ppm.

#### 10.4.4. Análisis de las muestras (Preparación de las tandas):

Se entiende como tandas el conjunto de muestras que se inyectan de forma consecutiva en el mismo equipo y se analizan formando una unidad de trabajo.

En el caso de obtener positivos de concentración mayor al patrón S5 de la recta (0.200 ppm) se diluirá 10 veces la muestra utilizando para ello un extracto de naranja blanco.



#### 10.4.5 Control de fin de tanda:

Para tandas de más de 10 muestras, como última muestra se volverá a introducir el patrón de 50 ppb de concentración (S3) utilizado en la recta diaria, con objeto de verificar la estabilidad de la recta de calibrado a lo largo del día.

#### CRITERIO DE ACEPTACIÓN:

a) El porcentaje de desviación estándar relativa (%RDS) de los valores de concentración obtenidos no puede ser superior al 20%.

#### **10.5. Otros controles.**

a) Control de la recuperación del TPP: Todas las muestras están dopadas con Trifenilo fosfato como patrón interno.

CRITERIO DE ACEPTACIÓN: La recuperación del patrón interno deberá estar entre el 60 y 140% en cada muestra. Si no es así se repetirá la muestra hasta obtener una recuperación correcta del TPP.

b) Muestras dobles: Cada 15 días de trabajo se realizará por duplicado una muestra del día.

CRITERIO DE ACEPTACIÓN: El %RSD de las concentraciones no puede ser superior al 20%.

c) Participación en ejercicios de intercomparación: Se participa durante el periodo de investigación en el ensayo intercomparativo TQ35-Naranja de fecha 23/02/2012 organizado por TestQual, empresa de servicios de ejercicios de intercomparación de residuos de plaguicida en colaboración con la Universidad de Almería, <http://www.TestQual.com/>.

. Para ello se analizará esta muestra, naranja completa, como una más dentro de una de las secuencias analíticas realizadas durante el presente trabajo. Los resultados se pueden observar en el apartado 15.2

**CRITERIOS DE ACEPTACIÓN:** El porcentaje de error relativo para cada sustancia positiva debe ser inferior a la incertidumbre de validación (50%) y la  $Z_{score}$  debe estar entre 2 y -2. Siendo  $Z_{score} = (\text{Valor obtenido} - \text{Valor real})/\text{Desviación estándar del ejercicio}$

#### **10.6. Expresión de los resultados.**

Los resultados se expresan con 2 cifras decimales.

En el caso de que la medida sea inferior al rango de validación se indicará que es menor que el límite de cuantificación (LDC) que se considera igual al valor inferior del rango de validación.

La Incertidumbre de la medida será del 50 % unificando de esta forma todas las incertidumbres calculadas en la validación que deberán ser inferiores al 50% según "Quality control procedures for pesticide residues analysis Document N° SANCO/10684/2009"

#### **10.7. Método cromatográfico.**

El método cromatográfico se define según las condiciones cromatográficas que configuran el cromatógrafo de gases, encargado de la separación de los analitos y las condiciones espectrométricas que configuran el espectrómetro de masas, responsable de la identificación y cuantificación de los plaguicidas. (Varian, 2000)

Todas las condiciones descritas a continuación corresponden con la configuración realizada por el personal técnico de Varian, Inc. en la instalación del cromatografo de gases con analizador de masas abajo indicado, en las instalaciones de C+E Analítica S.L.

##### **10.7.1. Parámetros cromatográficos.**

En el trabajo se utilizan columnas capilares de Varian modelo Factor Four con un relleno del 5% de metilxilosano (VF-5ms), una longitud de 30 m, un diámetro interno de 0.25mm y un grosor de la película (fase estacionaria) de 0.25 mm.

El equipo de trabajo utilizado es el Varian CP-3800 CG asociado a un automuestreador Varian CP-8400. Se inyecta 10 µl de muestra en condiciones de split del 50%, con un flujo de gas portador de 1 ml/min de Helio.

En la Tabla 9, se indican las rampas de temperatura del horno del inyector y del horno de columna del cromatógrafo.

*Tabla 9.- Temperaturas de trabajo del cromatógrafo de gases.*

Rampa de Tra del Inyector			
Tra (°C)	Velocidad (°C/min)	Mantenimiento (min)	Tiempo total (min)
70		0,50	0,50
310	100	10,00	12,90
Configuración del Horno de Columna			
Tra (°C)	Velocidad (°C/min)	Mantenimiento (min)	Tiempo total (min)
70		3,50	3,50
180	25,0	10,00	17,90
300	4,0	10,00	57,90

#### 10.7.2. Parámetros espectrométricos.

El analizador de masas asociado al cromatógrafo de gases es un Varian Saturn 2000, este puede trabajar en un rango de masas de 10-650 m/z. Teniendo una sensibilidad del orden de los 0.010 mg/kg (Varian, 2000). Las temperaturas de trabajo de las distintas partes del espectrómetro de masas son 200°C para el trap, 280°C para la transferline y 50°C para la manifold.

En la Tabla 10, se describen las condiciones de trabajo del espectrómetro de masas, optimizadas para el equipo utilizado. Se indican los segmentos en los que se ordena el método con los tiempos iniciales y finales así como los plaguicidas que se incluyen en cada uno de ellos.

Así mismo se describen las condiciones de ruptura (Ión padre, Storage y Amplitude), tiempo de retención e iones de cuantificación (iones mayoritarios en los que se rompe el ión padre). Tanto los tiempos de retención como los tiempos de corte de los segmentos pueden alterarse con el tiempo por lo que los listados son sólo indicativos en esos parámetros.

Tabla 10.- Condiciones de trabajo del espectrómetro de masas.

Nº	Segmento			T inicial	T final	
1	FIL/MUL DELAY			0	12,5	
Nº	Segmento			T inicial	T final	
2	DIAZ/PROP/LIND/TER			12,5	13,13	
Canal	Storage	Amplitude	Pesticida	T retención	lón padre	lones de cuantificación
1	110	65	DIAZINON	12,814	304	179
2	85	69	PROPIZAMIDA	12,997	254	226
3	100	72	LINDANO	12,815	219	181.0:185.0
4	100	89	TERBUTILAZINA	12,841	214	150
Nº	Segmento			T inicial	T final	
3	PIRIMETANIL			13,13	13,77	
Canal	Storage	Amplitude	Pesticida	T retención	lón padre	lones de cuantificación
1	80	86	PIRIMETANIL	13,319	198	155
Nº	Segmento			T inicial	T final	
4	CLO-M/VIN/PAR-M/METR			13,77	16	
Canal	Storage	Amplitude	Pesticida	T retención	lón padre	lones de cuantificación
1	85	73	CLORPIRIFOS-METIL	15,327	286	208
2	72	71	VINCLOZOLINA	15,654	212	109
3	80	45	PARATION-METIL	15,797	263	136
4	87	71	METRIBUZIN	15,656	198	198
Nº	Segmento			T inicial	T final	
5	FENCLORFOS			16	16,85	
Canal	Storage	Amplitude	Pesticida	T retención	lón padre	lones de cuantificación
1	105	80	FENCLORFOS	16,387	287	285.0+287.0
Nº	Segmento			T inicial	T final	
6	PIRIM-M/PROSULFOCARB			16,85	17,29	
Canal	Storage	Amplitude	Pesticida	T retención	lón padre	lones de cuantificación
1	85	64	PIRIMIFOS-METIL	17,131	290	151
2	100	46	PROSULFOCARB	16,957	251	218
Nº	Segmento			T inicial	T final	
7	DICL/MAL/FEN/ETO			17,29	18,4	
Canal	Storage	Amplitude	Pesticida	T retención	lón padre	lones de cuantificación
1	95	67	DICLOFLUANIDA	17,863	224	123
2	75	43	MALATION	18,099	173	99
3	71	62	FENITROTION	17,479	260	124.0:125.0
4	90	48	ETOFUMESATO	17,619	207	161.0:163.0

Tabla 10 cont.- Condiciones de trabajo del espectrómetro de masas.

Nº	Segmento			T inicial	T final	
8	PAR/DIET/CLO			18,4	19,67	
Canal	Storage	Amplitude	Pesticida	T retención	lón padre	lones de cuantificación
2	110	56	PARATION-ETIL	19,251	291	114.0+261.0
4	90	60	DIETOFENCARB	19,071	267	225.0+197.0
5	172	96	CLORPIRIFOS	18,573	314	258

Nº	Segmento			T inicial	T final	
9	BROMOFOS-ME			19,67	20,6	
Canal	Storage	Amplitude	Pesticida	T retención	lón padre	lones de cuantificación
1	125	80	BROMOFOS-METIL	20,152	331	329.0+331.0

Nº	Segmento			T inicial	T final	
10	PENDIMENTA			20,6	21,39	
Canal	Storage	Amplitude	Pesticida	T retención	lón padre	lones de cuantificación
1	100	68	PENDIMENTALINA	20,98	252	208.0+162.0

Nº	Segmento			T inicial	T final	
11	CLORF/QUINAL			21,39	22,23	
Canal	Storage	Amplitude	Pesticida	T retención	lón padre	lones de cuantificación
1	100	82	CLORFENVINFOS	21,716	267	159
2	110	72	QUINALFOS	22,1	298	190.0+156.0

Nº	Segmento			T inicial	T final	
12	PROC/FOLPET			22,23	22,7	
Canal	Storage	Amplitude	Pesticida	T retención	lón padre	lones de cuantificación
1	80	53	PROCIMIDONA	22,405	283	253.0:257.0+95.0
2	85	52	FOLPET	22,416	260	257

Nº	Segmento			T inicial	T final	
13	METID/BRO-E/CLO-T			22,7	23,18	
Canal	Storage	Amplitude	Pesticida	T retención	lón padre	lones de cuantificación
1	70	43	METIDATION	22,966	145	85
2	140	76	BROMOFOS-ETIL	22,924	359	301.0:303.0
3	100	78	CLORDAN-TRANS	22,884	373	264.0:265.0

Nº	Segmento			T inicial	T final	
14	TETR/END-I/CLO-C			23,18	23,9	
Canal	Storage	Amplitude	Pesticida	T retención	lón padre	lones de cuantificación
1	80	62	TETRACLORVINFOS	23,425	331	109
2	125	58	ENDOSULFAN ALFA	23,606	339	263.0:269.0
3	100	70	CLORDAN-CIS	23,659	373	264

Nº	Segmento			T inicial	T final	
15	IMAZ/DIELDR			23,9	25,5	
Canal	Storage	Amplitude	Pesticida	T retención	lón padre	lones de cuantificación
3	75	78	IMAZALIL	25,253	173	173
4	100	91	DIELDRIN	25,255	277	204.0:206.0

Tabla 10 cont.- Condiciones de trabajo del espectrómetro de masas.

Nº	Segmento			T inicial	T final	
16	MI/BUPR/BUPI/KM/OXI			25,5	26,2	
Canal	Storage	Amplitude	Pesticida	T retención	lón padre	lones de cuantificación
1	80	64	MICLOBUTANILO	25,814	179	125
2	80	50	BUPROFEZIN	25,683	249	193
3	85	52	BUPIRIMATO	25,908	273	193
4	75	57	KRESOXIM-METIL	25,969	206	116
5	130	100	OXIFLUORFEN	25,914	300	300

Nº	Segmento			T inicial	T final	
17	CIPROCONAZOL			26,2	26,9	
Canal	Storage	Amplitude	Pesticida	T retención	lón padre	lones de cuantificación
1	85	68	CIPROCONAZOL	26,601	222	125

Nº	Segmento			T inicial	T final	
17	ETI/END II/DINI			26,9	28,3	
Canal	Storage	Amplitude	Pesticida	T retención	lón padre	lones de cuantificación
1	100	64	ETION	27,643	231	175
2	125	53	ENDOSULFAN BETA	27,219	339	263.0:269.0
3	100	72	DINICONAZOL	27,505	268	232

Nº	Segmento			T inicial	T final	
18	TRI/BEN/END-S/PRO			28,3	30,1	
Canal	Storage	Amplitude	Pesticida	T retención	lón padre	lones de cuantificación
1	120	58	TRIAZOFOS	28,684	257	162
2	85	64	BENALAXIL	28,848	206	132.0+162.0
3	71	36	ENDO. SULFATO	29,357	387	285.0:291.0
4	100	65	PROPICONAZOL	29,547	259	191

Nº	Segmento			T inicial	T final	
19	NUA/PRO/TPP/TEB/DIFL			30,1	31,4	
Canal	Storage	Amplitude	Pesticida	T retención	lón padre	lones de cuantificación
1	75	55	NUARIMOL	30,328	235	139
2	71	28	PROPARGITA	30,593	350	137.0+335.0
3	90	70	TEBUCONAZOL	30,546	250	125
4	90	73	TRIFENILO FOSFATO	30,677	326	169
5	150	83	DIFLUFENICAN	30,805	394	266.0+375.0

Nº	Segmento			T inicial	T final	
20	PIR/FOSM/IPR/BIF/BRO			31,4	32,45	
Canal	Storage	Amplitude	Pesticida	T retención	lón padre	lones de cuantificación
1	130	64	PIRIDAFENTION	31,796	340	199
2	70	71	FOSMET	32,049	160	133
3	125	84	IPRODIONA	32,142	314	245
4	50	40	BIFENTRIN	32,211	181	165
5	70	46	BROMOPROPILATO	32,293	341	181.0:187.0

Tabla 10 cont.- Condiciones de trabajo del espectrómetro de masas.

Nº	Segmento			T inicial	T final	
21	FEN/TEBU/FENO/FENA			32,45	33,45	
Canal	Storage	Amplitude	Pesticida	T retención	lón padre	lones de cuantificación
1	110	87	FEMPROPATRION	32,77	265	210
2	100	75	TEBUFEMPIRAD	33,079	319	171
3	100	74	FENOXICARB	32,631	255	186
4	64	56	FENAZAQUIN	33,164	145	115.0+117.0

Nº	Segmento			T inicial	T final	
22	TET/FOS/AZ-M/PIRI/LC			33,45	35,11	
Canal	Storage	Amplitude	Pesticida	T retención	lón padre	lones de cuantificación
1	100	93	TETRADIFON	33,633	229	197.0:203.0
2	120	71	FOSALONE	33,891	367	182
3	80	62	PIRIPROXIFEN	34,416	226	105.0+257.0
4	75	84	LAMBDA-CIALOTRIN	34,951	181	152

Nº	Segmento			T inicial	T final	
23	FENA/PIRA/AZ-E/ACR			35,11	36,3	
Canal	Storage	Amplitude	Pesticida	T retención	lón padre	lones de cuantificación
1	120	75	FENARIMOL	35,355	330	139.0+192.0
2	80	48	PIRAZOFOS	35,385	265	210
4	60	60	AZINFOS-ETIL	35,628	132	104
5	75	84	ACRINATRIN	35,459	181	152

Nº	Segmento			T inicial	T final	
24	PERME/PIRIDA/BITERT			36,3	38	
Canal	Storage	Amplitude	Pesticida	T retención	lón padre	lones de cuantificación
1	75	68	PERMETRINA I+II	37,159	183	153.0+168.0
2	110	73	PIRIDABEN	37,318	309	147
3	70	72	BITERTANOL	36,827	170	115.0+141.0

Nº	Segmento			T inicial	T final	
25	CIPERM/FLUCI/CIFLUT			38	41	
Canal	Storage	Amplitude	Pesticida	T retención	lón padre	lones de cuantificación
1	75	84	CIPERMETRINAS	39,92	181	152
2	95	70	FLUCITRINATO	39,825	225	119
3	75	79	CIFLUTRINA	38,734	206	151

Nº	Segmento			T inicial	T final	
26	FENVA/TAU/ESFENVA			41	42,6	
Canal	Storage	Amplitude	Pesticida	T retención	lón padre	lones de cuantificación
1	75	51	FENVALERATO	41,313	225	119
2	71	60	TAU-FLUVALINATO	41,739	250	180.0+200.0
3	75	51	ESFENVALERATO	41,845	225	119

Nº	Segmento			T inicial	T final	
27	DELTAMETRIN			42,6	44	
Canal	Storage	Amplitude	Pesticida	T retención	lón padre	lones de cuantificación
1	70	46	DELTAMETRINA	43,169	253	172.0:174.0+93.0





## 11. VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA.

Antes de proceder a la validación del método es necesario fijar los requisitos previos de validación:

- El límite de cuantificación debe ser igual o inferior al LMR (mg/kg) de la Naranja.
- Selectividad: En las determinaciones realizadas sobre los blancos de matriz no pueden detectarse picos cromatográficos que puedan dar lugar a falsos positivos.
- Sensibilidad: La relación señal-ruido de los picos cromatográficos debe ser mayor de 5 y el área del pico, en cuentas, debe ser mayor de 100.
- Linealidad Las rectas de calibrado deben tener un coeficiente de correlación al cuadrado ( $r^2$ ) mayor de 0.995 y un %RSD menor del 20%.
- Reproducibilidad: La Desviación estándar Relativa de las recuperaciones debe ser menor del 20%.
- Exactitud: Las recuperaciones para cada nivel deben de estar entre el 70 y el 120%
- La incertidumbre de validación debe ser inferior al 50%.

Estos criterios se eligen siguiendo las indicaciones descritas por la UNE-EN ISO/IEC 17025:2005 "Requisitos generales relativos la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración" y por el Quality control procedures for pesticide residues analysis Document SANCO 10684/2009.

Para cada analito se comprobará que cumple todos estos criterios.

### **11.1. Definición de blanco inicial.**

Definición según el glosario del documento SANCO 10232/2006: Muestra, o una porción o un extracto de una muestra que no contiene los niveles perceptibles del (de los) analito(s) buscado(s).

Para una matriz será un material que no contiene plaguicidas perceptibles en los niveles a determinar.

#### Preparación del blanco inicial.

Para obtener el primer blanco de matriz se utiliza una muestra de naranja limpia de plaguicidas y se tritura en su totalidad de forma que la masa quede homogénea.

Se realiza una recta de calibrado usando dicha matriz y posteriormente se analiza la muestra tomando el doble de peso de muestra indicado en el apartado 10.2.4.

No deben detectarse plaguicidas por encima de 0.003 mg/kg, para que la muestra así chequeada se utilice de blanco inicial.

Este material blanco se utilizará para los procesos de validación y preparación de patrones de la recta de calibrado.

La solución así preparada se guarda congelada a temperatura inferior a -2 °C con una caducidad de 1 año.

### **11.2. Límite de cuantificación.**

El límite de cuantificación es la concentración mínima del analito que se puede cuantificar con exactitud, precisión y selectividad aceptables. Es decir, es la concentración mínima en la que se cumplen todos los criterios de aceptación del método analítico (SANCO 10232/2006).

El límite de cuantificación se fija en el nivel inferior de validación que es igual o inferior al LMR para todos los plaguicidas. Dicho límite se comprueba con las recuperaciones a ese nivel.

Para poder validar un analito conforme a la norma UNE-EN ISO/IEC 17025:2005, es necesario que su límite de cuantificación este por debajo del límite máximo de residuo en vigor, es decir, que si para un plaguicida en particular el límite máximo de residuo (LMR) es de 0.05 mg/kg, el límite de cuantificación del método debe asegurar que se puede analizar esta cantidad por lo que el límite de cuantificación debe ser igual o inferior a 0.05 mg/kg.

### **11.3. Linealidad de la Respuesta.**

Se estudia la linealidad de la recta: área obtenida frente a concentración (coeficiente de regresión), y se comparan los valores de área obtenidos (datos experimentales) con las áreas teóricas que se obtienen de aplicar la ecuación de dichas rectas para cada uno de los cinco patrones descritos en la tabla 8, apartado 10.3.4.

Esto se realizará, al menos, por triplicado. Los criterios de aceptación de estas rectas están descritos en el apartado 10.3.4.

### **11.4. Reproducibilidad, Precisión y Recuperación del método.**

Se prepararán muestras fortificadas a partir del blanco inicial. Entendiéndose por muestras fortificadas, aquellas que han sido contaminadas con una cantidad conocida de plaguicidas.

Las concentraciones utilizadas son:

-Nivel bajo (10ppb): Se dopan 10 g de muestra de naranja blanco con 0.050 ml de la disolución Madre Pesticidas 2 ppm.

-Nivel alto (200ppb): Se dopan 10 g de muestra de blanco con 1 ml de la dilución Madre Pesticidas 2 ppm.

Las muestras con estos niveles se prepararán y analizarán por sextuplicado en diferentes fechas, condiciones de reproducibilidad.

Para cada analito se estudiará la reproducibilidad, precisión y recuperación, tanto en el límite de cuantificación, 10 ppb y al nivel superior, 200 ppb, de la siguiente forma.

Para la estimación de la precisión del método para cada uno de los plaguicidas se calcula la recuperación de estos en cada nivel de fortificación (rango) y para cada una de las repeticiones:

$$\text{Recuperación}_{\text{Rango, Rep.}} (\text{recovery}) = \frac{\text{Concentración Plaguicida Obtenida}}{\text{Concentración Plaguicida Teórica}} \cdot 100$$

Criterio de aceptación:	Recuperación individual 60-140 %
-------------------------	----------------------------------

Así, para cada plaguicida se tendrá un conjunto de 6 valores por cada nivel de validación. Como criterio de reproducibilidad se utiliza el cálculo de la desviación estándar relativa en porcentaje para cada uno de los niveles de validación.

Criterio de aceptación:	Desviación Estándar Relativa Porcentual < 20 %
-------------------------	--

Y por último se calcula el valor medio de las recuperaciones obtenidas para cada plaguicida en cada nivel de fortificación.

Criterio de aceptación:	Recuperación media por nivel 70-120 %
-------------------------	---------------------------------------

La recuperación del método para cada plaguicida será la menor de las dos recuperaciones obtenidas por el plaguicida en cada uno de los niveles.

Criterio de aceptación:	Recuperación media por nivel 70-120 %
-------------------------	---------------------------------------

Todos los criterios están tomados del documento SANCO 10684/2009.

### **11.5. Selectividad y especificidad.**

En la cromatografía de gases con detección de masas la selectividad se consigue con los siguientes parámetros.

#### 11.5.1. Criterios generales de selectividad:

.- Tiempo de retención (en minutos). Es el tiempo que tarda en llegar al analizador un analito (plaguicida) desde la inyección de la muestra.

.- Condiciones de ruptura.

Ion padre. Especie cargada eléctricamente procedente del plaguicida que se utilizará para la fragmentación.

Isolation window, Storage Level y Amplitude. Condiciones de las radiofrecuencias utilizadas para romper el ión padre.

.- Condiciones de Identificación

Ventana de búsqueda. Ventana de tiempo, en minutos, en la que debe aparecer los fragmentos provenientes del ión padre que se van a utilizar en la cuantificación.

Match Threshold (o FIT). Valor numérico que hace referencia a la similitud entre el espectro del pico estudiado y el espectro referencia (‰)

Abundancia mínima. Abundancia del ión de cuantificación en % frente al total de iones que aparecen en la fragmentación..

Todos estos parámetros están listados en la Tabla 10. Apartado 10.7.2.

#### 11.5.2. Condiciones de Integración.

.- Iones de Cuantificación. Iones provenientes de la ruptura del ión padre que se usan para cuantificar. En el Anexo 2 pueden consultarse el listado de los parámetros Masa/Masa por Plaguicida.

.- Relación señal-ruido. Debe ser mayor de 5

.- Área del pico cromatográfico – Debe ser mayor de 500 cuentas.

### **11.6. Estimación de la incertidumbre.**

Para todos los cálculos de la incertidumbre de medida que se desarrollan en este punto se siguen las directrices indicadas en el documento SANCO 10232/2006, los documentos para la cuantificación de la incertidumbre de medida analítica QUAM:2000.1 y QUAM:2012.P1, desarrollados conjuntamente por Eurochem y Citac así como la norma UNE-EN ISO/IEC 17025:2005.

#### 11.6.1. Incertidumbre de validación.

Para la estimación de las distintas contribuciones a la incertidumbre, se emplea la aproximación de caja negra (Laso, 2005), de forma que se procede al análisis de una serie de muestras de los cuales se conoce la concentración existente de los plaguicidas a validar y se procede a su análisis en condiciones de reproducibilidad. Con los resultados obtenidos se puede estimar la incertidumbre de la determinación de una forma simple a través de la dispersión de los resultados y de la precisión o exactitud de los mismos. Se tendrá así dos contribuciones fundamentales a la estimación de la incertidumbre de validación, la debida a la reproducibilidad y la de la exactitud.

#### 11.6.2. Incertidumbre de la Reproducibilidad.

Con los conjuntos de valores obtenidos de las muestras fortificadas (correspondientes a los niveles inferior y superior), se calcula la desviación estándar relativa a cada uno de los niveles de verificación obteniéndose así  $S_{R1}$  y  $S_{R2}$  respectivamente.

La incertidumbre de reproducibilidad para cada nivel de fortificación,  $u_{Ri}$ , siendo “i” igual a 1 ó 2, se calcula según la siguiente fórmula.

$$u_{Ri}^2 = S_{Ri}^2$$

### 11.6.3. Incertidumbre de la Exactitud.

La exactitud para cada nivel de fortificación ( $E_r$ ) se define según la siguiente ecuación.

$$E_r = C_{Teorica} - C_{Experimental}$$

Donde  $C_{Teorica}$  es la concentración teórica de la muestra fortificada para el plaguicida en cuestión y  $C_{Experimental}$  es la concentración experimental obtenida del análisis de dicha muestra. Para el cálculo de la  $C_{Experimental}$  se empleara el valor medio de los resultados obtenidos en la validación.

De esta forma la incertidumbre debida a la exactitud ( $u_{exactitud}$ ) se define por la siguiente ecuación:

$$u_{exactitud} = \left| \frac{E_r}{\sqrt{3}} \right| \Rightarrow u_{exact.}(\%) = \frac{u_{exact}}{C_{teorica}} \cdot 100 \Rightarrow u_{exact.}(\%) \frac{100}{\sqrt{3}} \cdot \left| \frac{E_r}{C_{teorica}} \right|$$

$$u_{exact.}(\%) = \frac{(100 - \text{Recuperación})}{\sqrt{3}}$$

Obteniéndose así los valores de  $u_{exact.}(\%)$  para cada uno de los niveles de fortificación.

#### 11.6.4. Incertidumbre expandida.

La incertidumbre expandida de la validación para un nivel de concentración de plaguicida “i” (  $I_{Val_i}$  ) es la siguiente:

$$I_{Val_i} = 2 \cdot \sqrt{u_{R_i}^2 + u_{exact_i}^2}$$

Se realiza la estimación de la incertidumbre para cada uno de los niveles de fortificación y se toma como incertidumbre de validación la mayor obtenida, que debe cumplir los criterios de aceptación descritos a continuación.

#### 11.6.5 Criterios de Aceptación Incertidumbre Validación.

La incertidumbre de validación para cada uno de los plaguicidas considerados debe de ser inferior al 50 %, según el punto 92 del documento SANCO 10232/2006.

$$I_{Val} \leq 50\%$$



## 12. DEGRADACION DE LOS PLAGUICIDAS EN LA NARANJA (EN LABORATORIO).

Con objeto de limitar en el tiempo los estudios de degradación, se hace necesario conocer el plazo de seguridad de los plaguicidas objeto de estudio. En la Tabla 11 se recogen los plazos indicados por los fabricantes.

*Tabla 11.- Plazos de seguridad indicados por el fabricante.*

COMPUESTO	PRODUCTO COMERCIAL	FABRICANTE	PLAZO DE SEGURIDAD (días)
ACRINATRINA	RUFAST AVANCE	CHEMINOVA	14
BIFENTRINA	OFFEN 10 EC	CEPSA	7
BROMOFOS-ETILO	-	-	SIN DATOS
BROMOFOS-METILO	-	-	SIN DATOS
BROMOPROPILATO	NEORON 50 EC	SYNGENTA	21
BUPROFEZINA	APPLAUD	SYNGENTA	7
CIFLUTRINA	BAYTROID	BONALIA	15
CIPERMETRINA	FASTAC	BASF	21
CLORDANO-CIS	VELSICOL 1068	SANDOZ A.G.	SIN DATOS
CLORDANO-TRANS	VELSICOL 1068	SANDOZ A.G.	SIN DATOS
CLORFENVINFOS	AGRICLOR	FERCAMPO	21
CLORPIRIFOS	INSECT 48	FERCAMPO	21
CLORPIRIFOS-METILO	SENTOSAN	FERCAMPO	15
DELTAMETRINA	DECIS PROTECH	BAYER	30
DIAZINON	DIAZOL 50WP	SYNGENTA	18
DICLOFLUANIDA	EUPAREN 50 PM	BAYER	30
DICOFOL	DICOVEEX LE	FERCAMPO	28
DIELDRIN	DIELDRIX	-	SIN DATOS
DIETOFENCARB	SUMILAN 25 WP	SUMITOMO CHEMICAL AGRO EUROPE S.A.S	15
DIFLUFENICAN	MOHICAN 50 SC	SAPEC AGRO	21
ENDOSULFAN ALFA	FOSULAN	SAPEC AGRO	30
ENDOSULFAN BETA	FOSULAN	SAPEC AGRO	30
ENDOSULFAN SULFATO	FOSULAN	SAPEC AGRO	30
ESFENVALERATO	ASANA	BONALIA	14
ETION	ETHION 47	AGRODAN	15
ETOFUMESATO	TRAMAT 50 SC	BAYER	HERBICIDA
FEMPROPATRINA	DANITOL 10 EC	KENOGARD	30
FENAZAQUINA	MAGISTER Flow	GOWAN	15
FENCLORFOS	DICLORFEN	CHEMICAL IBÉRICA FARBIOL	SIN DATOS
FENVALERATO	BELMARK 30 EC	BASF	15

Tabla 11 cont.- Plazos de seguridad indicados por el fabricante.

COMPUESTO	PRODUCTO COMERCIAL	FABRICANTE	PLAZO DE SEGURIDAD
FLUCITRINATO	FLUCITRINATO 10% [EC] P/V	BASF	7
FOSALON	ZOLONE PM	AVENTIS CROPS SCIENCE, S. A.	15
IMAZALIL	FUNGIFRUT	CERA FRUT	POSTCOSECHA
LAMBDA-CIHALOTRINA	KARATE	SYNGENTA	7
LINDANO	LINDSAR 90	SARABIA	15
METRIBUCINA	HERTRIBUZIN	SAPEC AGRO	HERBICIDA
OXIFLUORFEN	HEREU	SAPEC AGRO	21
PARATION-ETILO	FOLIDOL 20 PM	BAYER	21
PENDIMETALINA	PROWL	KENOGARD	21
PERMETRINA	PIBELTE 25	PROBELTE	15
PIRIDABEN	BANZAI 20 WP	SAPEC AGRO	15
PIRIMETANIL	PYRUS	AGRIPHAR IBERIA	POSTCOSECHA
PIRIMIFOS-METILO	METIL PIRIMIFOS	SYNGENTA	3
PIRIPROXIFEN	EXPEDIENT 10 EC	SAPEC AGRO	30
PROCIMIDONA	PREMIER	SAPEC AGRO	5
PROPARGITA	OMITE-2	UNIROYAL CHEMICAL, S.A	15
PROPIZAMIDA	KERB FLO	AVENTIS CROPS SCIENCE, S. A.	HERBICIDA
PROSULFOCARB	FILON	ZENECA	HERBICIDA
QUINALFOS	CLAXON	AFRASA	21
TAU-FLUVALINATO	MAVRIK-10	SIPCAM INAGRA, S.A.	7
TEBUFEMPIRAD	COMANCHE	BASF	7
TETRADIFON	TETRAFIT	AGROFIT	15
VINCLOZOLINA	RONILAN FL	BASF	7

Se observa que el plazo de seguridad máximo es de 30 días. Para los productos post-cosecha o herbicidas el plazo de seguridad no es aplicable ya que en el primer caso se tratan de productos con baja toxicidad, y por tanto, alto límite máximo de residuo. Para el caso de herbicidas el LMR es 0.010 mg/kg ya que estos compuestos no deben encontrarse en contacto con los frutos.

Teniendo en cuenta estos plazos de seguridad, se toma un tiempo de ensayo de 2 meses para los estudios de degradación, lo que equivale a dos veces superior al plazo de seguridad del fabricante.

En este periodo de dos meses se realizarán determinaciones analíticas del contenido de plaguicidas por triplicado en al menos 6 momentos intermedios para poder monitorizar la degradación de estos.

Estas analíticas se realizarán siguiendo una distribución geométrica en el tiempo ya que, como se ha observado en trabajos anteriores, es de esperar una mayor degradación de los plaguicidas en los primeros días tras su aplicación. (Zhang, *et al*, 2012; Fenoll, *et al*, 2009 o Montemurro, *et al*, 2002).

### **12.1. Degradación de los plaguicidas en la naranja en condiciones de envasado.**

Con objeto de estudiar la degradación de los plaguicidas en condiciones de envasado se diseñaron las siguientes experiencias.

En todas ellas las muestras se conservan durante el tiempo de la experiencia en botes cerrados herméticamente a una temperatura constante de  $20 \pm 2$  °C.

En estas condiciones es de especial relevancia el estudio del comportamiento de los plaguicidas post-cosecha ya que pueden encontrarse en niveles significativamente elevados en las naranjas utilizadas para la elaboración de zumos, ver apartado 2.6. En el presente trabajo se estudiará el comportamiento del imazalil, el ortofenilfenol, el pirimetanil y el miclobutanilo.

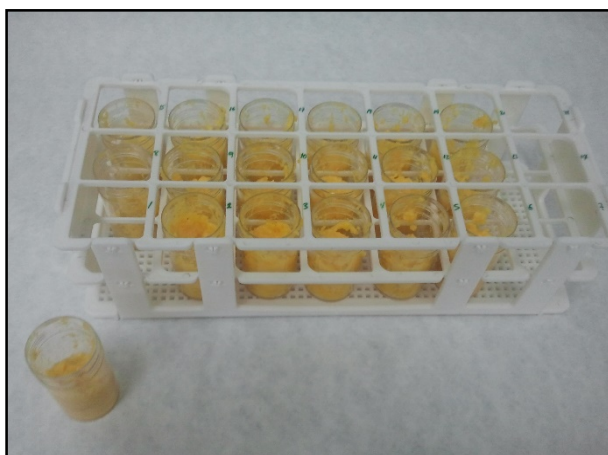
#### **12.1.1. Ensayo de degradación de los plaguicidas en la naranja envasada.**

Con objeto de estudiar la degradación de los plaguicidas en la naranja se tritura 1kg de naranja blanco y se introducen  $10.0 \pm 0.1$  g de esta en 21 botes de 50 ml. Cada uno de ellos se inocula con 1 ml de la disolución madre de pesticidas de 2 mg/l, procurando un contacto íntimo de los pesticidas con la muestra.

La concentración teórica inicial de los plaguicidas en las muestras es de 200 µg/kg. Estos frascos se conservan cerrados a una temperatura constante de  $20 \pm 2$  °C.

La fecha de preparación de las muestras fue el 22 de mayo de 2012.

En la Figura 20 puede observarse una gradilla con las fracciones de muestra así preparada.



*Figura 20.- Muestras preparadas para el estudio de degradación.*

A lo largo de los dos meses posteriores a esta fecha de inoculación (día 0) se analizaron la concentración de plaguicidas en las muestras en 7 momentos de muestreos. Dichos muestreos se realizaron los días 1, 3, 10, 15, 28 y 60 siguientes al día inicial (día 0).

En cada fecha de muestreo se consumen tres de las muestras preparadas para analizar su contenido en plaguicidas.

#### 12.1.2. Ensayo de degradación de los plaguicidas en la cáscara de naranja envasada.

Con objeto de estudiar la degradación diferencial de los plaguicidas según la zona de la naranja la muestra se pela y se obtienen dos fracciones independientes: cáscara y zumo.

Se tritura 1kg de cáscara de naranja y se introducen  $10.0 \pm 0.1$  g de esta en 21 botes de 50 ml. Cada uno de ellos se inocula con 1 ml de la disolución madre de pesticidas de 2 mg/l, procurando un contacto íntimo de los pesticidas con la muestra.

La concentración teórica inicial de los plaguicidas en estas muestras es de 200  $\mu\text{g/kg}$ . Estos frascos se conservan cerrados a una temperatura constante de  $20 \pm 2$  °C.

La fecha de preparación de las muestras fue el 2 de julio de 2012.

Se procedió de forma semejante a la descrita en el apartado 12.2.1 para las muestras completas de naranja, realizándose determinaciones del contenido de plaguicidas por triplicado en 7 momentos diferentes repartidos a lo largo de los 60 días siguientes al día de la inoculación.

#### 12.1.3. Ensayo de degradación de los plaguicidas en el zumo de naranja envasado.

Se introducen  $10.0 \pm 0.1$  g de zumo de naranja en 18 botes de 50 ml. Cada uno de ellos se inocula con 1 ml de la disolución madre de pesticidas de 2 mg/l, procurando un contacto íntimo de los pesticidas con la muestra.

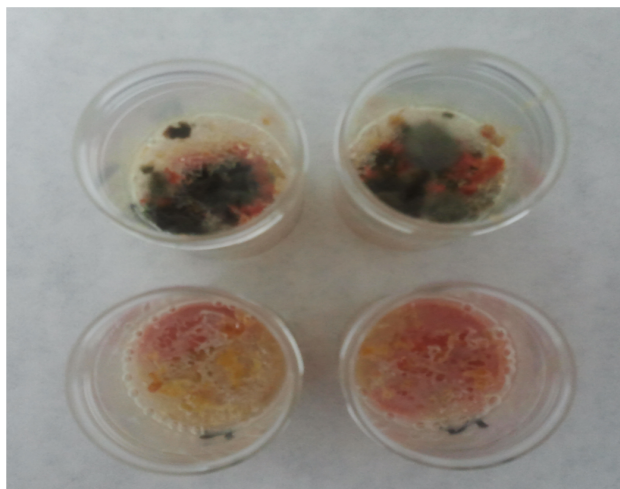
La concentración teórica inicial de los plaguicidas en las muestras es de 200 µg/kg. Estos frascos se conservan cerrados a una temperatura constante de  $20 \pm 2$  °C.

La fecha de preparación de las muestras fue el 2 de julio de 2012.

Como en los casos anteriores se procedió de la forma descrita en el apartado 12.2.1 para las muestras completas de naranja, realizándose determinaciones del contenido de plaguicidas por triplicado en 7 momentos diferentes repartidos a lo largo de los 60 días siguientes al día de la inoculación.

### **12.2. Ensayo de degradación de los plaguicidas en la naranja en abierto.**

Para introducir en el ensayo de degradación de los plaguicidas el efecto de la volatilización y favorecer la degradación microbiana se repitieron los ensayos descritos en el apartado 12.1 dejando los botes con las muestras inoculadas abiertas en una vitrina. Esto puede verse en la Figura 21.



*Figura 21.- Muestras de cáscara y naranja completa tras 60 días.*

En este caso también se realizaron ensayos con naranja completa, cáscara y zumo. En todas las experiencias, las muestras se conservaron durante el tiempo del ensayo a una temperatura constante de  $20 \pm 2$  °C.

La fecha de preparación de las muestras fue el 23 de agosto de 2012.

Como en los casos anteriores se procedió de la forma descrita en el apartado 12.2.1 para las muestras completas de naranja, realizándose determinaciones del contenido de plaguicidas por triplicado, en este caso en 6 momentos diferentes repartidos a lo largo de los 28 días siguientes al día de la inoculación debido a que el día 60 las muestras estaban completamente secas por lo que no pudieron ser analizadas.

### **13.- MOVILIDAD DE LOS PLAGUICIDAS EN LA NARANJA (EN CAMPO).**

En el caso de las muestras de campo, teniendo en cuenta los plazos de seguridad de los fabricantes y la disponibilidad de los agricultores, se realizan muestreos de forma semanal tras el tratamiento por parte del agricultor.

Este muestreo se lleva a cabo hasta obtener concentraciones de los plaguicidas aplicados por debajo del límite de cuantificación (0.010 mg/kg).

Estas muestras se analizan por triplicado realizándose las determinaciones sobre la naranja completa, solo en el zumo y solo sobre la cáscara.

Los historiales de tratamiento, así como las fechas de muestreo posteriores en cada una de las fincas experimentales son los siguientes:

#### Huerta La Jarilla:

Tratamiento: Aplicación simultanea de Metil-Pirimifos (producto comercial Zeneca, distribuidor Syngenta Agro), Clorpirifos + Fosmet (producto comercial Clatar, distribuidor Lainco) y Permetrina (producto comercial Pibelte 25, distribuidor Probelte) el día 09/10/12.

Fechas de muestreo tras el tratamiento: 11/10/12, 16/10/12, 22/10/12 y 26/10/12

#### Finca Peña de la Sal:

Tratamiento: Aplicación de Lambda Cihalotrina (producto comercial Karate King, distribuidor Zeneca) el día 18/09/12.

Fechas de muestreo tras el tratamiento: 20/09/12, 01/10/12, 10/10/12 y 19/10/12





## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**



#### 14. OPTIMIZACIÓN DE LA EXTRACCIÓN SÓLIDO-LÍQUIDO

La optimización de la extracción sólido-líquido está directamente relacionada con el aumento de la solubilidad de los plaguicidas en el extractante orgánico.

Como ya se ha indicado, los factores que afectan a la solubilidad son la temperatura, la polaridad y la acidez del medio.

Teniendo en cuenta estos factores, se realizaron tres recuperaciones al nivel del límite de cuantificación con la adición de cloruro sódico y/o bicarbonato sódico y sin ellas.

En las Tabla 12 pueden verse los resultados obtenidos sin corrección de la acidez ni de la constante dieléctrica, en la Tabla 13 se recojen los valores obtenidos solo con la corrección de la constante dieléctrica (adición de cloruro sódico) y por último, en la Tabla 14 se listan los resultados para la extracción con ambas correcciones (adición de cloruro y bicarbonato sódico).

En dichas tablas, se marcan en gris los plaguicidas que no cumplen el criterio de recuperación individual del 60-140%.

Tabla 12.- Recuperaciones de plaguicidas sin corrección de pH y constante dieléctrica.

Compuesto	Teórico (mg/kg)	Repetición 1 (mg/kg)	Repetición 2 (mg/kg)	Repetición 3 (mg/kg)	Resultado
LINDANO	0,010	0,008	0,006	0,006	
TERBUTILAZINA	0,010	0,004	0,003	0,003	
DIAZINON	0,010	0,004	0,003	0,003	
PROPIZAMIDA	0,010	0,006	0,005	0,006	
CLORPIRIFOS-METILO	0,010	0,009	0,008	0,007	Correcto
METRIBUCINA	0,009	0,007	0,006	0,006	Correcto
VINCLOZOLINA	0,010	0,008	0,006	0,007	Correcto
PARATION-METILO	0,010	0,005	0,004	0,005	
FENCLORFOS	0,010	0,008	0,007	0,007	Correcto
PROSULFOCARB	0,010	N/A	N/A	N/A	
PIRIMIFOS-METILO	0,010	N/A	N/A	N/A	
FENITROTION	0,010	0,012	0,012	0,013	
ETO FUMESATO	0,010	0,007	0,006	0,007	Correcto
DICLOFLUANIDA	0,010	0,007	0,007	0,007	Correcto
MALATION	0,010	0,005	0,006	0,006	
CLORPIRIFOS	0,010	0,095	0,043	0,082	
DIETOFENCARB	0,010	0,003	0,003	0,003	
PARATION-ETILO	0,010	0,009	0,008	0,011	Correcto
DICOFOL	0,010	0,002	0,003	0,001	
BROMOFOS-METILO	0,010	0,008	0,008	0,007	Correcto
PENDIMENTALINA	0,010	0,010	0,009	0,009	Correcto
CLORFENVINFOS	0,010	0,006	0,005	0,006	
QUINALFOS	0,010	0,008	0,007	0,007	Correcto
PROCIMIDONA	0,010	0,006	0,002	0,004	
FOLPET	0,010	0,011	0,009	0,005	
BROMOFOS-ETILO	0,010	0,009	0,008	0,007	Correcto
CLORDAN-TRANS	0,005	0,005	0,005	0,004	Correcto
METIDATION	0,010	0,007	0,008	0,006	Correcto
TETRACLORVINFOS	0,010	0,006	0,006	0,005	
ENDOSULFAN ALFA	0,005	0,002	0,001	0,000	
CLORDAN-CIS	0,005	0,004	0,005	0,005	Correcto
IMAZALIL	0,010	0,002	N/A	N/A	
DIELDRIN	0,010	0,010	0,010	0,009	Correcto
BUPROFEZINA	0,010	N/A	N/A	N/A	
MICLOBUTANILO	0,010	0,002	0,002	0,002	
BUPIRIMATO	0,010	N/A	N/A	N/A	
OXIFLUORFEN	0,010	0,007	0,007	0,006	
KRESOXIM-METILO	0,010	0,001	N/A	0,002	
CIPROCONAZOL	0,010	0,001	0,001	0,001	
ENDOSULFAN BETA	0,005	0,004	0,004	0,002	

*Tabla 12 cont.- Recuperaciones de plaguicidas sin corrección de pH y constante dieléctrica.*

Compuesto	Teórico (mg/kg)	Repetición 1 (mg/kg)	Repetición 2 (mg/kg)	Repetición 3 (mg/kg)	Resultado
DINICONAZOL	0,010	0,004	0,004	0,003	
ETION	0,010	0,009	0,008	0,008	Correcto
TRIAZOFOS	0,011	0,015	0,016	0,016	
BENALAXIL	0,010	0,007	0,006	0,005	
ENDOSULFAN SULFATO	0,010	0,011	0,010	0,009	Correcto
PROPICONAZOL	0,010	0,001	0,002	0,002	
NUARIMOL	0,010	0,002	N/A	0,002	
TEBUCONAZOL	0,010	0,000	0,001	0,000	
PROPARGITA	0,010	0,013	0,014	0,011	
DIFLUFENICAN	0,010	0,010	0,009	0,010	Correcto
PIRIDAFENTION	0,010	0,005	0,005	0,004	
FOSMET	0,010	0,005	0,001	N/A	
IPRODIONA	0,010	0,006	0,007	0,007	Correcto
BIFENTRINA	0,010	0,011	0,010	0,009	Correcto
BROMOPROPILATO	0,010	0,010	0,008	0,008	Correcto
FENOXICARB	0,010	0,015	0,015	0,000	
FEMPROPATRION	0,010	0,007	0,010	0,010	Correcto
TEBUFEMPIRAD	0,010	0,009	0,008	0,007	Correcto
FENAZAQUIN	0,010	0,000	0,001	N/A	
TETRADIFON	0,010	0,010	0,010	0,010	Correcto
FOSALON	0,010	0,012	0,010	0,013	
PIRIPROXIFEN	0,010	0,004	0,005	0,006	
LAMBDA-CIHALOTRINA	0,010	0,010	0,010	0,010	Correcto
FENARIMOL	0,010	0,006	0,006	0,006	Correcto
PIRAZOFOS	0,010	0,006	0,006	0,005	
ACRINATRINA	0,010	0,011	0,012	0,009	
AZINFOS-ETILO	0,010	0,005	0,000	0,005	
BITERTANOL	0,010	0,003	0,003	0,002	
PERMETRINA	0,010	0,008	0,007	0,007	Correcto
PIRIDABEN	0,010	0,008	0,008	0,007	Correcto
CIFLUTRINA	0,010	0,009	0,008	0,008	Correcto
CIPERMETRINA	0,010	0,007	0,005	0,008	
FLUCITRINATO	0,010	0,009	0,011	0,008	Correcto
FENVALERATO	0,010	0,010	0,008	0,007	Correcto
TAU-FLUVALINATO	0,009	0,009	0,010	0,008	Correcto
ESFENVALERATO	0,010	0,013	0,011	0,011	
DELTAMETRINA	0,010	0,011	0,012	0,011	
TOTAL CORRECTO					32 de 78

Tabla 13.- Recuperaciones de plaguicidas con corrección de la constante dieléctrica.

Compuesto	Teórico (mg/kg)	Repetición 1 (mg/kg)	Repetición 2 (mg/kg)	Repetición 3 (mg/kg)	Resultado
LINDANO	0,010	0,008	0,009	0,008	Correcto
TERBUTILAZINA	0,010	0,005	0,000	0,000	
DIAZINON	0,010	0,006	0,007	0,006	Correcto
PROPIZAMIDA	0,010	0,007	0,009	0,008	Correcto
CLORPIRIFOS-METILO	0,010	0,009	0,010	0,009	Correcto
METRIBUCINA	0,009	0,007	0,009	0,008	Correcto
VINCLOZOLINA	0,010	0,008	0,010	0,009	Correcto
PARATION-METILO	0,010	0,007	0,008	0,007	Correcto
FENCLORFOS	0,010	0,008	0,009	0,008	Correcto
PROSULFOCARB	0,010	0,010	0,015	0,000	
PIRIMIFOS-METILO	0,010	0,005	0,005	0,004	
FENITROTION	0,010	0,007	0,009	0,007	Correcto
ETOFUMESATO	0,010	0,007	0,009	0,008	Correcto
DICLOFLUANIDA	0,010	0,008	0,009	0,008	Correcto
MALATION	0,010	0,010	0,012	0,012	Correcto
CLORPIRIFOS	0,010	0,010	0,012	0,010	
DIETOFENCARB	0,010	0,007	0,009	0,008	Correcto
PARATION-ETILO	0,010	0,009	0,010	0,009	Correcto
DICOFOL	0,010	0,005	0,006	0,006	
BROMOFOS-METILO	0,010	0,009	0,009	0,008	Correcto
PENDIMENTALINA	0,010	0,009	0,011	0,009	Correcto
CLORFENVINFOS	0,010	0,007	0,009	0,007	Correcto
QUINALFOS	0,010	0,011	0,011	0,008	Correcto
PROCIMIDONA	0,010	0,006	0,009	0,007	
FOLPET	0,010	0,007	0,009	0,008	Correcto
BROMOFOS-ETILO	0,010	0,009	0,010	0,007	Correcto
CLORDAN-TRANS	0,005	0,004	0,005	0,004	Correcto
METIDATION	0,010	0,008	0,009	0,007	Correcto
TETRACLORVINFOS	0,010	0,007	0,007	0,006	Correcto
ENDOSULFAN ALFA	0,005	0,003	0,003	0,004	Correcto
CLORDAN-CIS	0,005	0,005	0,005	0,005	Correcto
IMAZALIL	0,010	0,007	0,008	0,005	
DIELDRIN	0,010	0,011	0,012	0,009	
BUPROFEZINA	0,010	0,004	0,005	0,004	
MICLOBUTANILO	0,010	0,004	0,006	0,005	
BUPIRIMATO	0,010	0,003	0,005	0,003	
OXIFLUORFEN	0,010	0,008	0,011	0,010	Correcto
KRESOXIM-METILO	0,010	0,009	0,013	0,007	
CIPROCONAZOL	0,010	0,005	0,006	0,005	
ENDOSULFAN BETA	0,005	0,004	0,006	0,003	Correcto
DINICONAZOL	0,010	0,006	0,008	0,006	Correcto
ETION	0,010	0,010	0,010	0,009	Correcto
TRIAZOFOS	0,011	0,010	0,010	0,011	Correcto
BENALAXIL	0,010	0,006	0,009	0,007	Correcto
ENDOSULFAN SULFATO	0,010	0,007	0,010	0,009	Correcto
PROPICONAZOL	0,010	0,005	0,006	0,006	

*Tabla 13 cont.- Recuperaciones de plaguicidas con corrección de la constante dieléctrica.*

Compuesto	Teórico (mg/kg)	Repetición 1 (mg/kg)	Repetición 2 (mg/kg)	Repetición 3 (mg/kg)	Resultado
NUARIMOL	0,010	0,005	0,006	0,005	
TEBUCONAZOL	0,010	0,005	0,006	0,005	
PROPARGITA	0,010	0,011	0,017	0,014	
DIFLUFENICAN	0,010	0,008	0,011	0,008	Correcto
PIRIDAFENTION	0,010	0,007	0,008	0,007	Correcto
FOSMET	0,010	0,007	0,009	0,007	Correcto
IPRODIONA	0,010	0,008	0,008	0,007	Correcto
BIFENTRINA	0,010	0,010	0,011	0,009	Correcto
BROMOPROPILATO	0,010	0,009	0,010	0,008	Correcto
FENOXICARB	0,010	0,007	0,008	0,007	Correcto
FEMPROPATRION	0,010	0,009	0,009	0,009	Correcto
TEBUFEMPIRAD	0,010	0,008	0,010	0,008	Correcto
FENAZAQUINA	0,010	0,006	0,007	0,006	Correcto
TETRADIFON	0,010	0,008	0,010	0,008	Correcto
FOSALON	0,010	0,010	0,012	0,011	
PIRIPROXIFEN	0,010	0,004	0,003	0,001	
LAMBDA-CIHALOTRINA	0,010	0,010	0,011	0,010	Correcto
FENARIMOL	0,010	0,008	0,008	0,010	Correcto
PIRAZOFOS	0,010	0,009	0,009	0,008	Correcto
ACRINATRINA	0,010	0,010	0,010	0,009	Correcto
AZINFOS-ETILO	0,010	0,007	0,007	0,006	Correcto
BITERTANOL	0,010	0,005	0,006	0,006	
PERMETRINA	0,010	0,010	0,011	0,009	Correcto
PIRIDABEN	0,010	0,009	0,010	0,009	Correcto
CIFLUTRINA	0,010	0,008	0,008	0,008	Correcto
CIPERMETRINA	0,010	0,009	0,009	0,009	Correcto
FLUCITRINATO	0,010	0,009	0,011	0,009	Correcto
FENVALERATO	0,010	0,009	0,010	0,008	Correcto
TAU-FLUVALINATO	0,009	0,009	0,009	0,008	Correcto
ESFENVALERATO	0,010	0,009	0,010	0,008	Correcto
DELTAMETRINA	0,010	0,009	0,010	0,008	Correcto
TOTAL CORRECTO					57 de 78

*Tabla 14.- Recuperaciones de plaguicidas con corrección de pH y constante dieléctrica.*

Compuesto	Teórico (mg/kg)	Repetición 1 (mg/kg)	Repetición 2 (mg/kg)	Repetición 3 (mg/kg)	Resultado
LINDANO	0,010	0,009	0,012	0,011	Correcto
TERBUTILAZINA	0,010	0,008	0,012	0,010	Correcto
DIAZINON	0,010	0,009	0,009	0,007	Correcto
PROPIZAMIDA	0,010	0,010	0,010	0,008	Correcto
CLORPIRIFOS-METILO	0,010	0,012	0,011	0,010	Correcto
METRIBUCINA	0,009	0,010	0,011	0,008	Correcto
VINCLOZOLINA	0,010	0,010	0,012	0,010	Correcto
PARATION-METILO	0,010	0,012	0,011	0,009	Correcto
FENCLORFOS	0,010	0,012	0,013	0,011	Correcto
PROSULFOCARB	0,010	0,010	0,012	0,009	Correcto
PIRIMIFOS-METILO	0,010	0,011	0,009	0,007	Correcto
FENITROTION	0,010	0,008	0,009	0,009	Correcto
ETOFUMESATO	0,010	0,010	0,011	0,007	Correcto
DICLOFLUANIDA	0,010	0,010	0,010	0,009	Correcto
MALATION	0,010	0,010	0,011	0,009	Correcto
CLORPIRIFOS	0,010	0,010	0,012	0,009	Correcto
DIETOFENCARB	0,010	0,010	0,010	0,007	Correcto
PARATION-ETILO	0,010	0,010	0,010	0,008	Correcto
DICOFOL	0,010	0,011	0,010	0,008	Correcto
BROMOFOS-METILO	0,010	0,013	0,012	0,010	Correcto
PENDIMENTALINA	0,010	0,011	0,012	0,009	Correcto
CLORFENVINFOS	0,010	0,008	0,011	0,009	Correcto
QUINALFOS	0,010	0,010	0,010	0,007	Correcto
PROCIMIDONA	0,010	0,011	0,012	0,009	Correcto
FOLPET	0,010	0,009	0,011	0,011	Correcto
BROMOFOS-ETILO	0,010	0,011	0,012	0,010	Correcto
CLORDAN-TRANS	0,005	0,005	0,006	0,004	
METIDATION	0,010	0,009	0,008	0,005	
TETRACLORVINFOS	0,010	0,010	0,006	0,006	Correcto
ENDOSULFAN ALFA	0,005	0,006	0,007	0,006	
CLORDAN-CIS	0,005	0,005	0,005	0,004	
IMAZALIL	0,010	0,009	0,010	0,009	Correcto
DIELDRIN	0,010	0,010	0,012	0,010	Correcto
BUPROFEZINA	0,010	0,010	0,007	0,009	Correcto
MICLOBUTANILO	0,010	0,010	0,008	0,006	Correcto
BUPIRIMATO	0,010	0,011	0,006	0,008	Correcto
OXIFLUORFEN	0,010	0,011	0,012	0,011	Correcto
KRESOXIM-METILO	0,010	0,012	0,013	0,007	Correcto
CIPROCONAZOL	0,010	0,009	0,008	0,006	Correcto
ENDOSULFAN BETA	0,005	0,006	0,007	0,004	
DINICONAZOL	0,010	0,011	0,009	0,008	Correcto
ETION	0,010	0,010	0,011	0,009	Correcto
TRIAZOFOS	0,011	0,011	0,008	0,008	Correcto
BENALAXIL	0,010	0,010	0,011	0,008	Correcto
ENDOSULFAN SULFATO	0,010	0,008	0,012	0,011	Correcto



*Tabla 14 cont.- Recuperaciones de plaguicidas con corrección de pH y constante dieléctrica.*

Compuesto	Teórico (mg/kg)	Repetición 1 (mg/kg)	Repetición 2 (mg/kg)	Repetición 3 (mg/kg)	Resultado
PROPICONAZOL	0,010	0,010	0,008	0,006	Correcto
NUARIMOL	0,010	0,009	0,008	0,006	Correcto
TEBUCONAZOL	0,010	0,009	0,007	0,006	Correcto
PROPARGITA	0,010	0,012	0,009	0,012	Correcto
DIFLUFENICAN	0,010	0,013	0,010	0,009	Correcto
PIRIDAFENTION	0,010	0,010	0,007	0,007	Correcto
FOSMET	0,010	0,009	0,009	0,008	Correcto
IPRODIONA	0,010	0,009	0,008	0,008	Correcto
BIFENTRINA	0,010	0,010	0,012	0,010	Correcto
BROMOPROPILATO	0,010	0,010	0,012	0,009	Correcto
FENOXICARB	0,010	0,010	0,007	0,002	
FEMPROPATRION	0,010	0,012	0,011	0,011	Correcto
TEBUFEMPIRAD	0,010	0,011	0,011	0,009	Correcto
FENAZAQUIN	0,010	0,011	0,008	0,008	Correcto
TETRADIFON	0,010	0,011	0,010	0,009	Correcto
FOSALON	0,010	0,011	0,009	0,008	Correcto
PIRIPROXIFEN	0,010	0,011	0,013	0,012	Correcto
LAMBDA-CIHALOTRINA	0,010	0,010	0,012	0,010	Correcto
FENARIMOL	0,010	0,012	0,009	0,008	
PIRAZOFOS	0,010	0,011	0,009	0,008	Correcto
ACRINATRINA	0,010	0,010	0,012	0,013	Correcto
AZINFOS-ETIL	0,010	0,012	0,008	0,005	
BITERTANOL	0,010	0,010	0,009	0,008	Correcto
PERMETRINA	0,010	0,011	0,012	0,010	Correcto
PIRIDABEN	0,010	0,012	0,011	0,011	Correcto
CIFLUTRINA	0,010	0,012	0,012	0,010	Correcto
CIPERMETRINA	0,010	0,011	0,012	0,011	Correcto
FLUCITRINATO	0,010	0,012	0,011	0,010	Correcto
FENVALERATO	0,010	0,012	0,010	0,009	Correcto
TAU-FLUVALINATO	0,009	0,012	0,011	0,010	Correcto
ESFENVALERATO	0,010	0,012	0,011	0,011	Correcto
DELTAMETRINA	0,010	0,011	0,012	0,012	Correcto
TOTAL CORRECTO					69 de 78

En la Figura 22 puede verse esta optimización en el porcentaje de plaguicidas extraídos correctamente de la naranja.

Los resultados obtenidos indican que es necesario favorecer el reparto entre las fases mediante la maximización de la constante dieléctrica de la fase acuosa con la adición de cloruro sódico.

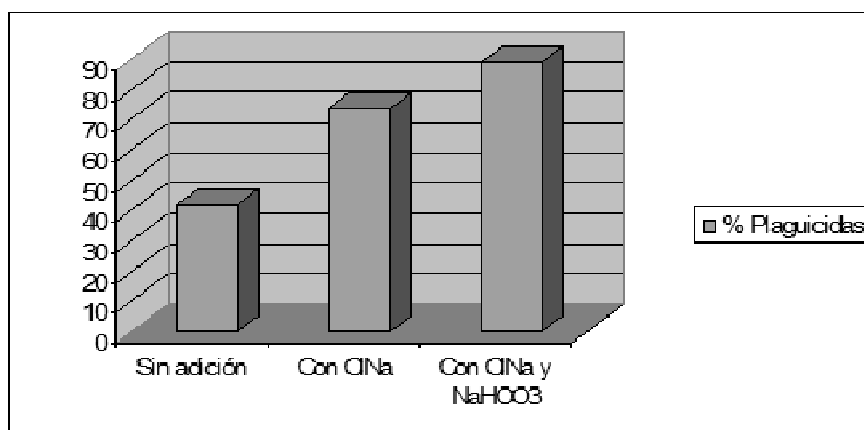


Figura 22.- Optimización de la extracción sólido-líquido

Estos resultados están acordes a los de otros trabajos similares como Anastassiades, *et al*, 2002 y 2004. En estos, utilizando el sulfato magnésico y el cloruro sódico para la optimización de la extracción de plaguicidas en manzana y pepino, se obtienen valores comprendidos entre el 70 y el 110% en las recuperaciones de plaguicidas.

Así mismo es necesaria la neutralización de la acidez provocada por el ácido cítrico de la naranja. Con ello se evita la aparición en el medio de las especies protonadas de algunos de los plaguicidas, que de esta forma, son más afines a la fase polar, acuosa. (Aysal, *et al*, 2007)

En las experiencias realizadas, cuando no se realiza ninguna de estas adiciones de sales en la extracción sólido-líquido solo se obtienen resultados satisfactorios en 32 casos, el 41,0 %. Con la adición de sal para aumentar la diferencia de polaridad entre las fases, los resultados correctos en la recuperación de los plaguicidas pasan a ser 57, el 73,1 %.

Estos resultados son similares a los obtenidos en trabajos anteriores en naranja con extracción en acetato de etilo y sulfato sódico anhidro sin corrección de pH ni constante dieléctrica. Entre ellos tenemos los realizados por Berrada, *et al*, 2010, en el que para 33 plaguicidas tiene recuperaciones inferiores al 70 % en el 24% de los plaguicidas estudiados y Blasco, *et al*, 2006, que obtiene recuperaciones superiores al 70 % solo para el 30% para de los plaguicidas estudiados.

Con la adición de  $\text{ClNa}$  y  $\text{NaHCO}_3$  para el tamponamiento de la fase acuosa se consiguen buenas recuperaciones en 69 de los 78 plaguicidas, el 88,5 %. Este porcentaje de plaguicidas que presentan problemas de recuperación con este procedimiento es del orden de otros estudios de optimización como los de Kmellar, *et al*, 2008, en el que valida una lista de 160 plaguicidas en pera, tomate y naranja teniendo problemas de baja intensidad, linealidad y/o sensibilidad en cerca del 10% de ellos.

Si realizamos un estudio de los plaguicidas que presentan problemas de recuperación, podemos hacer un primer estudio según su polaridad.

Debido a la baja polaridad de la fase estacionaria de la columna factor four utilizada, los plaguicidas son retenidos por la columna según su polaridad de forma que los compuestos más polares se eluyen en primer lugar seguidos de los más apolares.

Teniendo esto en cuenta podemos observar que entre los 25 plaguicidas más polares, orden de elución primero, no se encuentra ningún plaguicida con problemas de recuperación, respuesta y/o linealidad. De los 25 plaguicidas más apolares, orden de elución final, se observa que tenemos 3 plaguicidas problemáticos, lo que representa un 12 % de ellos. Y estudiando el segmento central de plaguicidas, polaridad intermedia, tenemos 6 casos con mala recuperación, respuesta y/o linealidad, lo que representa un 22% de los 27 plaguicidas de este grupo.

Por ello podemos indicar que el método de extracción se comporta significativamente mejor para los plaguicidas polares que para los apolares, es decir el tamponamiento del medio así como el aumento en la diferencia de constante dieléctrica entre las dos fases favorece la extracción de los compuestos más polares.

Estos resultados son similares a los obtenidos por Berrada, *et al*, 2010, en el que si comparamos los plaguicidas que se estudian en ambos trabajos, vemos como obtiene malas recuperaciones para el bupirinato y el ciproconazol, compuestos de polaridad media, y para el tetradifón y el piriproxifen, compuestos apolares. Esto se repite en otros estudios como Blasco, *et al*, 2006, en los que de los plaguicidas coincidentes obtiene malas recuperaciones para el imazalil, polaridad media y para el bitertanol y de nuevo el piriproxifen, compuestos apolares.

Por último estudiamos las recuperaciones de los plaguicidas por esta metodología según su naturaleza química.

La familia más numerosa de los plaguicidas estudiados es la de los plaguicidas constituidos por heterociclos aromáticos nitrogenados como las piridinas, piridimidinas, piridazinonas, etc. De este grupo tan heterogeneo tenemos 14 sustancias, de ellas solo presenta problemas de recuperaciones el fenarimol. Este plaguicida está dentro del grupo de plaguicidas apolares por lo que, como ya hemos indicado, es mas problemático con la metodología utilizada. En los estudios de Berrada *et al*, 2006, en los que no se realiza tamponamiento del medio con bicarbonato sódico, este plaguicida presenta recuperaciones correctas, sin embargo en el mismo estudio se obtienen recuperaciones inferiores al 70% para el piriproxifen que posee propiedades polares casi identicas, eluye solo dos posiciones antes del fenarimol. Este grupo presenta un amplio espectro en cuanto a su polaridad ya que contiene desde el diazinon que es el primer plaguicida en eluir (compuesto mas polar) hasta el piridaben que eluye en la posición 73, cuarto plaguicida mas apolar.

Un segundo grupo por importancia numérica es el de los piretroides o piretrinas sintéticas. En el presente estudio de los 77 plaguicidas iniciales tenemos 12 piretrinas y de ellas ninguna presenta problemas a la hora de su extracción y/o cuantificación por el método propuesto. Este grupo está constituido por compuesto muy apolares ya que su orden de elución oscila desde la bifentrina, posición 56, hasta el fenvalerato que es el último en eluir, compuesto mas apolar.

Por último cabe destacar los triazoles y triazinas, de este grupo tenemos 9 compuestos de los cuales ninguno de ellos presenta problemas de extracción. En este caso la polaridad oscila desde la terbutilazina y la metribizina, tercera y octava en eluir y por tanto compuestos de marcada polaridad, hasta el azinfos etil y el bitertanol que eluyen en la posición 70 y 71, compuestos muy apolares.

En estudios similares sin tamponamiento del medio, las recuperaciones de esta familia de plaguicidas son significativamente inferiores. Así Berrada, *et al*, 2010, estudia dentro de este grupo al bitertanol y el ciproconazol obteniendo recuperaciones inferiores al 70% y el miclobutanilo con una recuperación del 82% mientras que Blasco, *et al*, 2006, solo estudia el bitertanol obteniendo una recuperación del 51%.

Por tanto podemos indicar que la metodología es mas efectiva para plaguicidas de las familias de las triazinas/triazoles y piretroides, existiendo una mejora sensible en las recuperaciones de las triazinas y triazoles cuando se utiliza el tamponamiento del medio con bicarbonato sódico.



## 15. VALIDACIÓN DE LA METODOLOGÍA.

### 15.1. Resultados obtenidos en la validación.

En el Anexo 2, se recogen todos los resultados individuales obtenidos siguiendo la metodología de validación descrita con anterioridad. En la Figura 23 se describe la tabla de resultados de validación.

Nombre del Plaguicida.

Cromatograma y espectro de masas obtenido.

#### Resultados de linealidad:

Áreas obtenidas y valores de correlación lineal.  
Representación gráfica en la parte inferior.

#### Valores obtenidos en las recuperaciones de las muestras fortificadas:

Concentraciones en mg/kg,  
recuperaciones medias en %  
y desviación estandar relativa

#### Resultados finales de la validación:

Incertidumbre de validación,  
Recuperación mínima,  
Reproducibilidad y Límite de Cuantificación.

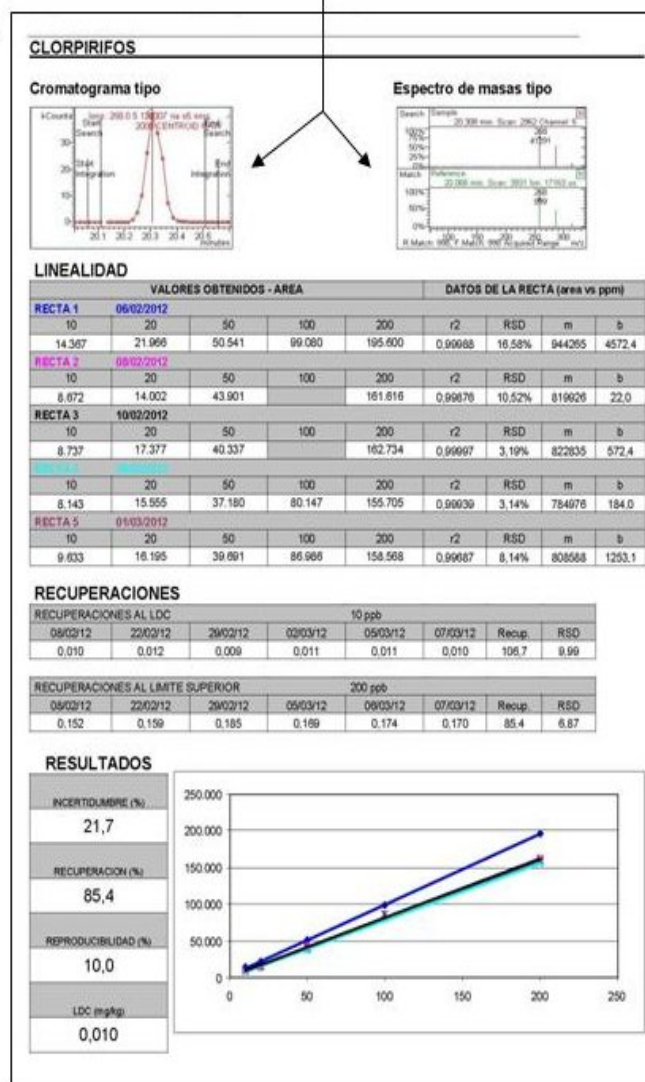


Figura 23.- Explicación de las tablas de resultados de la validación.

15.1.1. Ejemplo del cálculo de incertidumbre de validación.

Para la obtención de los resultados indicados en las tablas del Anexo 2 se realizan los cálculos que se indican a continuación, siguiendo las indicaciones recogidas en el G-ENAC-09 Rev. 1 Julio 2005 “Guía para la expresión de la incertidumbre en los ensayos cuantitativos”.

Se utilizan como ejemplo, los resultados obtenidos para el Clorpirifos en la validación, insecticida ampliamente utilizado en cítricos (Montemurro, *et al*, 2002).

Linealidad

Para el cálculo de la ecuación de la recta se utilizan los valores reales de concentración de los patrones y las áreas cromatográficas obtenidas. (Tabla 15)

*Tabla 15.- Valores áreas-concentración rectas clorpirifos.*

	Concentración de los patrones (ppm teóricas)				
	S1 0,01	S2 0,02	S3 0,05	S4 0,10	S5 0,20
RECTA 1	0,0098406	0,0196812	0,049203	0,098406	0,196812
RECTA 2	0,0098406	0,0196812	0,049203	0,098406	0,196812
RECTA 3	0,0098406	0,0196812	0,049203	0,098406	0,196812
RECTA 4	0,0098406	0,0196812	0,049203	0,098406	0,196812
RECTA 5	0,0098406	0,0196812	0,049203	0,098406	0,196812
	Áreas Reales				
	1	2	3	4	5
RECTA 1	14367	21966,3	50540,5	99079,8	195599,8
RECTA 2	8671,5	14001,9	43900,6	0	161615,5
RECTA 3	8736,7	17377,1	40337,2	0	162734
RECTA 4	8143,1	15555,1	37179,5	80147,2	155705,1
RECTA 5	9633,2	16194,9	39691,3	86986,3	158568

De esta forma se obtienen las rectas de calibrado descritas en la Tabla 16. En ella se listan los coeficientes de correlación ( $r^2$ ), la desviación estándar de los factores respuesta (RSD), la pendiente (m) y la ordenada en el origen (b). Siendo el factor respuesta el cociente entre el área obtenida para el patrón de la recta y la concentración de este.



Tabla 16.- Rectas validación clorpirifos.

	DATOS DE LA RECTA (área vs ppm)			
	r <sup>2</sup>	RSD	m	b
RECTA 1	0,999875	0,16579794	944264,9	4572,43
RECTA 2	0,998763	0,10517541	819925,9	21,9937
RECTA 3	0,999972	0,0318633	822835,3	572,442
RECTA 4	0,999385	0,03141367	784975,6	183,991
RECTA 5	0,996867	0,08138869	808588,3	1253,06

Se calcula el RSD de los factores de respuesta obtenido para cada una de las cinco rectas estudiadas en la validación del método. En la Tabla 17 se consignan los factores respuesta, área en cuentas del pico cromatográfico entre la concentración del estándar de calibración en cuestión.

Tabla 17.- Cálculo de factores respuesta

	Factor respuesta						
	S1	S2	S3	S4	S5	SD	Media
RECTA 1	1436704,7	1098317,0	1031438,4	1011018,8	992892,1	184711,2	1114074,2
RECTA 2	867152,5	700097,1	895930,7	0,0	820383,0	86337,5	820890,8
RECTA 3	873673,1	868854,4	823207,7	0,0	826060,8	27018,5	847949,0
RECTA 4	814312,1	777755,0	758766,0	817828,3	790381,3	24873,6	791808,5
RECTA 5	963316,3	809747,5	810026,2	887615,7	804913,7	69597,4	855123,9

Para el cálculo de los errores en cada punto de la recta, se introducen las áreas reales en las ecuaciones de las rectas obtenidas y se calculan las concentraciones.

En la Tabla 18 se listan las concentraciones obtenidas procesando los patrones con las rectas así como los errores relativos.

Tabla 18.- Concentraciones calculadas y errores de la recta

	ppm calculadas				
	S1	S2	S3	S4	S5
RECTA 1	0,010373	0,018421	0,048681	0,100086	0,202303
RECTA 2	0,010549	0,017050	0,053515	-0,000027	0,197083
RECTA 3	0,009922	0,020423	0,048327	-0,000696	0,197077
RECTA 4	0,010139	0,019582	0,047130	0,101867	0,198122
RECTA 5	0,010364	0,018479	0,047537	0,106028	0,194555

	Errores Recta (Errores relativos)				
	Error Recta Pto.S1	Error Recta Pto.S2	Error Recta Pto.S3	Error Recta Pto.S4	Error Recta Pto.S5
RECTA 1	0,054071	-0,064054	-0,010602	0,017069	0,027898
RECTA 2	0,072001	-0,133681	0,087644	-1,000273	0,001377
RECTA 3	0,008282	0,037684	-0,017814	-1,007070	0,001344
RECTA 4	0,030355	-0,005059	-0,042142	0,035172	0,006657
RECTA 5	0,053179	-0,061088	-0,033850	0,077458	-0,011468

Recuperaciones:

Con los seis valores de recuperación obtenidos se calculan las medias, desviación estándar y recuperaciones, Tabla 19.

Tabla 19.- Valores de recuperación para el clorpirifos.

	Medida 1 ppm	Medida 2 ppm	Medida 3 ppm	Medida 4 ppm	Medida 5 ppm	Medida 6 ppm
Nivel 1	0,010	0,012	0,009	0,011	0,011	0,010
Nivel 2	0,152	0,159	0,185	0,169	0,174	0,170

Teórico Ppm	Media ppm	n > 6	Recuperación %	RSD %
0,010	0,011	6	106,7	9,99
0,197	0,168	6	85,45	6,87

Tal y como se describe en el apartado de metodología, se obtienen las incertidumbres de la reproducibilidad, recuperación mínima obtenida de los dos niveles de fortificación, incertidumbre de la exactitud e incertidumbre expandida, Tabla 20.

Tabla 20.- Incertidumbres de validación para el clorpirifos.

Estimación de la Incertidumbre Nvl1			
Inc. Reproducibilidad (RSD ^2)	Recup. (%)	u Exactitud^2	I exp
99,77	106,70	14,97	21,42

Estimación de la Incertidumbre Nvl2			
Inc. Reproducibilidad (RSD ^2)	Recup. (%)	u Exactitud^2	I exp
47,16	85,45	70,61	21,70

15.1.2. Estudio de sensibilidad y selectividad del método.

Por último se realiza el estudio de sensibilidad y selectividad del método, con objeto de estudiar los posibles problemas de identificación y cuantificación de los plaguicidas estudiados. De esta forma, al estar identificados estos puntos críticos del método, se minimiza las posibles identificaciones erróneas a lo largo del trabajo.

**SENSIBILIDAD**

Para todas las sustancias validadas, se comprueba que no existen picos cortados ni que no cumplan los criterios de sensibilidad en el LDC. Relación señal-ruido mayor de 5 y área del pico en cuentas mayor de 500.

**SELECTIVIDAD Y ESPECIFICIDAD**

Se comprueba sobre los blancos de matriz que no existen picos cromatográficos interferentes, no se identifican erróneamente picos de matriz como alguno de los plaguicidas objeto de estudio.

Se registran los posibles errores de selectividad que tiene el método objeto de validación, situaciones hipotéticas en las que se puede identificar erróneamente un plaguicida por otro.

### Lambda Cihalotrina y Acrinatrina

Ambos tienen el mismo espectro de masas e ión de cuantificación (152) pero la Lambda Cihalotrina eluye a los 36,1 minutos (segmento 27) y la Acrinatrina a los 36,6 minutos (segmento 28).

### Esfenvalerato y Fenvalerato

Ambos tienen el mismo espectro de masas e ión de cuantificación (119) pero el Fenvalerato eluye a los 42,5 minutos (segmento 31) y el Esfenvalerato a los 43,0 minutos (segmento 31).

### Clordan cis y trans

Ambos tienen el mismo espectro de masas e ión de cuantificación (264) pero el Clordan trans eluye a los 24,4 minutos (segmento 17) y el Clordan cis a los 25,2 minutos (segmento 18).

### Cipermetrina y Ciflutrina

Ambas tienen 4 picos cromatográficos que se solapan en el tiempo, Figura 24. Los iones de cuantificación están muy próximos (151 y 152) lo que provoca que en el cromatograma de la cipermetrina aparezca un quinto pico que no debe cuantificarse.

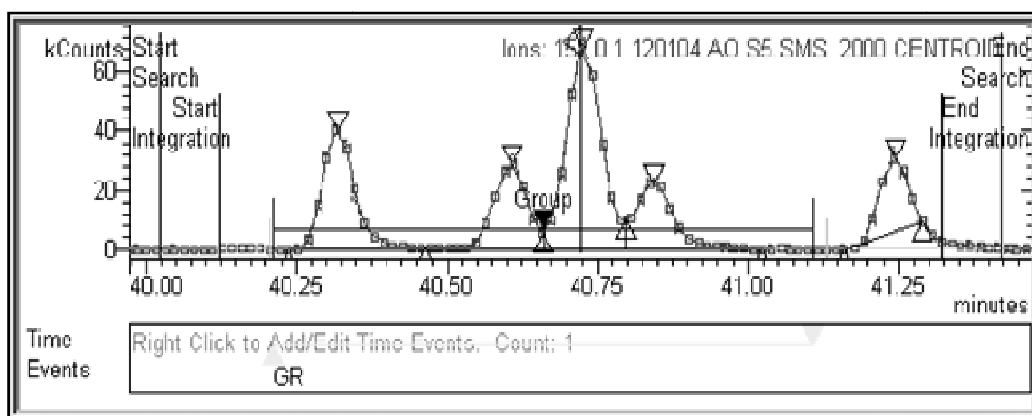


Figura 24.- Cromatograma de la cipermetrina.

### Propargita

La propargita tiene dos picos cromatográficos solapados, ver Figura 25. En el cromatograma puede aparecer otro pico a continuación de matriz, el cual no debe cuantificarse.

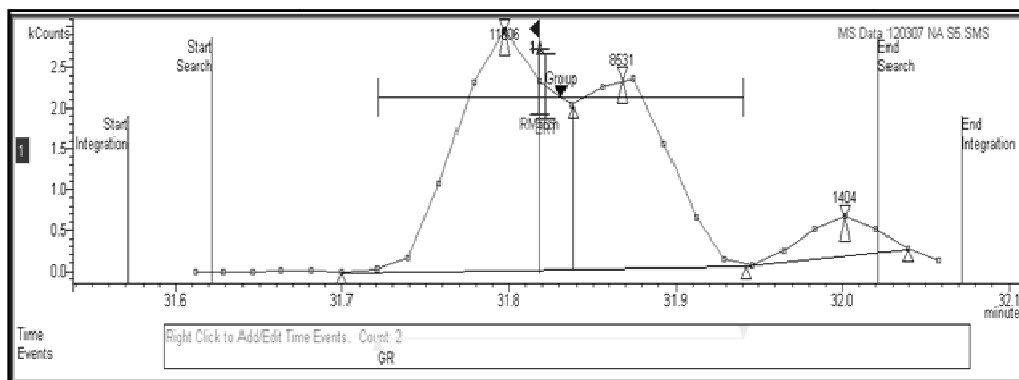


Figura 25.- Cromatograma de la propargita.

#### 15.1.3. Plaguicidas validados.

A continuación, en la Tabla 21, se listan los plaguicidas validados según la metodología descrita, aquellos que cumplen los requisitos de validación descritos en el punto 11.1. “Requisitos previos”, en el rango de validación comprendido entre el límite de cuantificación (LDC) y 200 µg/kg. Estos serán para los que se estudie su movilidad y degradación en la naranja.

Tabla 21.- Listado de plaguicidas validados.

PLAGUICIDA	LINEALIDAD		RECUPERACIONES				GENERAL	
	Min. r2	Max. %RSD	% Recup. 10ppb	% RSD 10 ppb	% Recup. 200 ppb	% RSD 200 ppb	Rango (ppb)	Incertidumbre Validación
ACRINATRINA	0,996	21,7	118	9	99	11	10 - 2000	27,2
BIFENTRINA	0,999	10,7	105	10	93	13	10 - 2000	26,4
BROMOFOS-ETILO	0,999	10,4	106	8	88	11	10 - 2000	25,0
BROMOFOS-METILO	0,998	16,7	113	12	86	5	10 - 2000	27,9
BROMOPROPILATO	0,999	12,9	107	10	85	12	10 - 2000	30,1
BUPROFEZINA	0,997	11,6	84	20	78	15	10 - 2000	43,2
CIFLUTRINA	0,998	15,6	112	9	92	11	10 - 2000	23,2
CIPERMETRINA	0,998	11,8	116	7	98	15	10 - 2000	29,7
CLORDAN-CIS	0,999	9,5	98	16	95	14	10 - 2000	31,2
CLORDAN-TRANS	0,996	13,1	105	15	89	12	10 - 2000	29,8
CLORFENVINFOS	0,996	18,8	92	16	72	12	10 - 2000	41,2
CLORPIRIFOS	0,997	16,6	107	10	85	7	10 - 2000	21,7
CLORPIRIFOS-METIL	0,998	12,5	106	11	79	6	10 - 2000	26,8

Tabla 21 cont.- Listado de plaguicidas validados.

PLAGUICIDA	LINEALIDAD		RECUPERACIONES				GENERAL	
	Min. r2	Max. %RSD	% Recup. 10ppb	% RSD 10 ppb	% Recup. 200 ppb	% RSD 200 ppb	Rango (ppb)	Incertidumbre Validación
DELTAMETRINA	0,999	18,9	117	4	98	14	10 - 2000	27,3
DIAZINON	0,997	9,2	92	15	83	10	10 - 2000	31,5
DICLOFLUANIDA	0,997	14,1	99	8	73	8	10 - 2000	34,2
DICOFOL	0,998	10,1	100	13	82	9	10 - 2000	27,4
DIELDRIN	0,997	10,6	105	10	86	12	10 - 2000	29,3
DIETOFENCARB	0,996	14,7	88	14	70	10	10 - 2000	39,4
DIFLUFENICAN	0,996	15,4	107	18	87	8	10 - 2000	36,6
ENDOSULFAN ALFA	0,995	14,2	119	17	85	12	30 - 2000 SUMA	40,0
ENDOSULFAN BETA	0,997	13,5	119	17	80	10		30,5
ENDOSULFAN SULFATO	0,998	16,0	103	13	84	16		36,1
ESFENVALERATO	0,998	12,0	113	5	93	10	20 - 2000 SUMA	22,3
FENVALERATO	0,997	11,0	102	11	91	8		23,1
ETION	0,996	11,4	101	10	87	9	10 - 2000	23,8
ETOFUMESATO	0,998	14,9	92	16	70	4	10 - 2000	34,9
FEMPROPATRINA	0,995	18,1	117	9	95	11	10 - 2000	26,7
FENAZAQUIN	0,998	13,3	87	14	77	6	10 - 2000	31,9
FENCLORFOS	0,999	14,3	114	11	85	7	10 - 2000	27,1
FLUCITRINATO	0,997	19,4	113	8	91	12	10 - 2000	26,7
FOSALON	0,997	20,8	96	13	79	10	10 - 2000	31,9
IMAZALIL	0,998	12,0	93	6	85	11	10 - 2000	27,7
LAMBDA-CIHALOTRINA	0,997	13,7	108	8	96	11	10 - 2000	21,9
LINDANO	0,998	9,0	103	12	82	10	10 - 2000	29,0
METRIBUCINA	0,998	16,5	96	14	79	12	10 - 2000	33,7
OXIFLUORFEN	0,996	18,6	113	7	84	12	10 - 2000	30,8
PARATION-ETILO	0,996	25,7	92	11	80	8	10 - 2000	28,5
PENDIMENTALINA	0,998	23,0	105	10	86	8	10 - 2000	22,4
PERMETRINA	0,998	9,8	116	7	95	10	10 - 2000	22,5
PIRIDABEN	0,996	18,2	103	12	77	12	10 - 2000	35,7
PIRIMIFOS-METILO	0,997	12,7	92	19	78	12	10 - 2000	38,4
PIRIPROXIFEN	0,998	14,1	109	19	87	9	10 - 2000	39,1
PROCIMIDONA	0,998	13,4	98	15	75	5	10 - 2000	30,3
PROPARGITA	0,999	19,3	111	11	97	10	10 - 2000	26,2
PROPIZAMIDA	0,999	15,6	90	10	71	4	10 - 2000	34,3
PROSULFOCARB	0,999	15,8	102	14	73	8	10 - 2000	35,3
QUINALFOS	0,996	15,7	87	17	73	10	10 - 2000	37,9
TAU-FLUVALINATO	0,999	19,6	112	8	100	12	10 - 2000	23,1
TEBUFEMPIRAD	0,997	13,6	104	12	85	17	10 - 2000	38,8
TETRADIFON	0,996	11,2	104	7	83	6	10 - 2000	23,1
VINCLOZOLINA	0,998	12,7	105	8	84	11	10 - 2000	28,9

Los valores medios de recuperación se sitúan en torno al 85 % con desviaciones estándar medias del 10%. Estos valores son equivalentes a los estudios en naranja y extracción con acetato de etilo como Blasco, *et al*, 2004 con recuperaciones del 80% y desviaciones estándar del 15% estudiando 10 plaguicidas o Berrada, *et al*, 2010 con recuperaciones del 75% y desviaciones estándar del 20% en la determinación de 33 plaguicidas en naranja.

U otros estudios, usando acetato de etilo en la extracción, como Aysal, *et al* en 2007, que obtuvo recuperaciones medias del 93% y desviaciones estándar del 10%, para la determinación de residuos de plaguicidas en frutas y vegetales.

Así mismo se obtiene una incertidumbre de validación promedio del 30,4% lo cual está acorde a los valores medios obtenidos en otros estudios como Kmellar, *et al*. que obtiene una incertidumbre media del 30 % para la validación de 160 plaguicidas en frutas y vegetales.

#### **15.2. Participación en intercomparativos.**

Como comprobación final del método se participa en el ejercicio TQ35-Naranja de fecha 23/02/2012.

Los materiales de estudio para el Ejercicio de Intercomparación se enviaron a mediados de enero de 2012. Cada participante recibió aproximadamente 200g de material objeto de estudio, el cual había sido tratado con una mezcla de plaguicidas.

En el ejercicio participaron dieciocho laboratorios. El valor asignado de concentración para cada compuesto (sin ajustes de recuperación) se calculó a partir de los resultados obtenidos por los participantes.

Los ejercicios TestQual están diseñados de acuerdo a las normas UNE-EN ISO/IEC 17025:2000, la UNE-66543-1 IN y la ILAC G-13:2000 [1-4].

En la Tabla 22 se indican los resultados obtenidos.

Tabla 22.- Resultados ejercicio TestQual TQ35-Naranja.

MATERIAL: NARANJA

	ASIGNADO (mg/Kg)	Desv Est (mg/Kg)	OBTENIDO (mg/Kg)	Zscore
BROMOPROPILATO	0,430	0,108	0,32	-1,02
CLORPIRIFOS METILO	0,180	0,045	0,14	-0,89
MICLOBUTANILO	0,230	0,058	0,13	-1,72
PIRIPROXIFEN	0,101	0,025	0,10	-0,04

	% Er	U val
BROMOPROPILATO	25,58	50,00%
CLORPIRIFOS METILO	22,22	50,00%
MICLOBUTANILO	43,48	50,00%
PIRIPROXIFEN	0,99	50,00%

Como se indica en el apartado 9.5. "Otros controles" los criterios de aceptación son:

a) El % de error relativo (% Er) para cada sustancia positiva debe ser inferior a la incertidumbre de validación (U val < 50%).

b) Zscore debe estar entre 2 y -2, siendo:

$$Zscore = (\text{Valor obtenido} - \text{Valor real}) / \text{Desviación estándar del ejercicio}$$

Se obtienen errores relativos porcentuales inferiores a la incertidumbre de validación para todos los plaguicidas con resultados positivos en el ejercicio, así como Zscores comprendidas entre -2 y 2.

No se obtienen falsos negativos ni falsos positivos. Por todo ello el resultado global del ejercicio es correcto.

Comparando los resultados obtenidos con el resto de participantes se obtienen las siguientes conclusiones.

Las Zscores obtenidas para el bromopropilato y el clorpirifos metil se encuentran entre los valores obtenidos por el resto de participantes. Así las Zscores para el bromopropilato se encuentran entre 0.50 y -1.50 habiéndose obtenido un valor



de -1.02, mientras que para el clorpirifos metil los valores se sitúan entre 1.30 y -1.20 y el resultado del intercomparativo fue de -0.89.

La Zscore para el miclobutanilo es la más baja del ejercicio, error por defecto, ya que pese a ser satisfactoria (-1.72), se sitúa entre el rango de -2 y 2, los valores rondaban desde el -1.72 hasta el 1.40.

Por el contrario, la Zscore obtenida para el piriproxifen es de -0.04, el valor reportado coincide prácticamente con el valor asignado por el ejercicio. Los valores de Zscore en este caso oscilan entre 1.50 y -1.40.

En el ejercicio solo hay un participante con un valor no satisfactorio para en el parámetro clorpirifos metil.



## 16. DEGRADACION DE LOS PLAGUICIDAS EN LA NARANJA (EN LABORATORIO).

En los anexos 3 y 4 se listan los resultados obtenidos en el estudio de degradación de plaguicidas en condiciones de envasado y en abierto, respectivamente, durante los dos meses de estudio.

Este periodo puede considerarse de una duración media ya que es una situación intermedia entre estudios como Fenoll, *et al.* 2009 que monitorizan la degradación de insecticidas y fungicidas durante 21 días tanto en fruta en invernadero como en fruta en condiciones de almacenamiento en frío, hasta Montemurro, *et al.*, 2002, que estudia la degradación de diversas formulaciones de clorpirifos de liberación lenta aplicado en naranja durante 140 días.

Los datos están agrupados por plaguicidas, listando en cada página del anexo los resultados de la degradación en la naranja entera, fracción cáscara y zumo para cada plaguicida.

Siguiendo la pauta descrita por la mayoría de la bibliografía existente en trabajos de degradación de plaguicidas, Fenoll *et al.*, 2011, Zhang *et al.*, 2012, Seenivasan y Muraleedharan, 2009 o Venkata *et al.*, 2004, se supone una cinética de degradación de primer orden según la siguiente ecuación:

$\ln ( C ) = \ln( C_0 ) - K t$
--------------------------------

Donde C es la concentración en mg/kg (o ppm),  $C_0$  es el valor de la concentración en el tiempo cero que se obtiene por el valor de la ordenada en el origen, K es la constante cinética que equivale a la pendiente de la recta y t el tiempo en días.

En la Figura 26 se describe el formato utilizado para las tablas de datos del anexo 3.

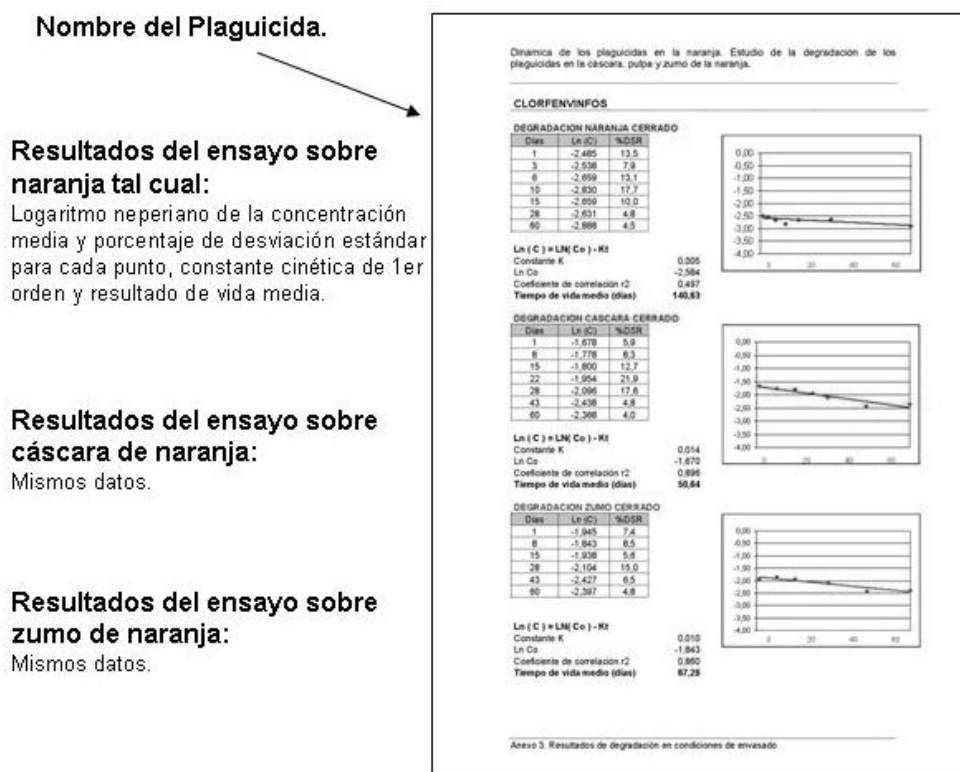


Figura 26.- Explicación de las tablas de degradación de cada plaguicida en naranja en condiciones de envasado

### 16.1. Degradación de los plaguicidas en la naranja en condiciones de envasado.

Utilizando una cinética de primer orden para el ensayo sobre la naranja completa (DNC) se calculan las vidas medias de los plaguicidas estudiados.

Las vidas medias obtenidas oscilan entre los 28 y 33 días para la diclofluanida y el fosalón hasta los 557 y 564 para la permetrina y el flucitrinato respectivamente.

Así mismo se observa que no presentan degradación durante el periodo de estudio 13 plaguicidas de los 52 estudiados. De estos plaguicidas tenemos 6 con vidas medias calculadas superiores a 1000 días así como 7 plaguicidas cuyo cálculo de vida media arroja resultados aberrantes, valores negativos.

Los datos de vida media pueden observarse en la Tabla 23, en ella se indica con las siglas n.d. aquellos plaguicidas que no presentan degradación en las condiciones de emvasado estudiado durante el periodo de estudio.

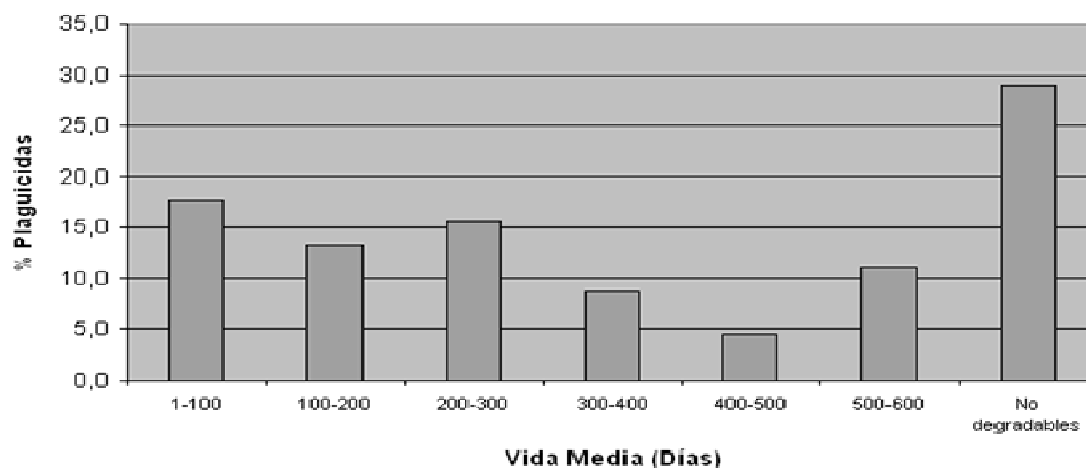
*Tabla 23.- Resultados de vida media para el ensayo DNC.*

PLAGUICIDA	VIDA MEDIA (Días)	PLAGUICIDA	VIDA MEDIA (Días)	PLAGUICIDA	VIDA MEDIA (Días)
ACRINATRINA	345	DIETOFENCARB	132	OXIFLUORFEN	182
BIFENTRINA	n.d.	DIFLUFENICAN	307	PARATION	148
BROMOFOS-ETILO	220	ENDOSULFAN ALFA	224	PENDIMETALINA	240
BROMOFOS-METIL	519	ENDOSULFAN BETA	n.d.	PERMETRIN	557
BROMOPROPILATO	179	ENDOSULFAN SULFATO	n.d.	PIRIDABEN	375
BUPROFECINA	148	ESFENVALERATO	n.d.	PIRIMETANIL	386
CIFLUTRIN	n.d.	ETION	551	PIRIMIFOS-METIL	73
CIPERMETRINA	n.d.	ETOFUMESATO	103	PIRIPROXIFEN	509
CLORDANO-CIS	482	FEMPROPATRINA	n.d.	PROCIMIDONA	221
CLORDANO-TRANS	n.d.	FENAZAQUINA	89	PROPARGITA	212
CLORFENVINFOS	141	FENCLORFOS	274	PROPIZAMIDA	92
CLORPIRIFOS	n.d.	FENVALERATO	187	PROSULFOCARB	179
CLORPIRIFOS-METILO	480	FLUCITRINATO	565	QUINALFOS	159
DELTAMETRIN	n.d.	FOSALON	33	TAU-FLUVALINATO	n.d.
DIAZINON	77	IMAZALIL	71	TEBUFEMPIRAD	168
DICLOFLUANIDA	28	LAMBDA-CIHALOTRINA	n.d.	TETRADIFON	391
DICOFOL	257	LINDANO	94	VINCLOZOLINA	107
DIELDRIN	n.d.	METRIBUCINA	104		

Comparando estos resultados con otros estudios en condiciones de almacenamiento, estos valores de vida media sobre fruta completa arrojan valores del orden de los obtenidos por Fenoll, et al, 2009, en los que obtiene una vida media para el piriproxifen de 518 días en muestras de pimienta en condiciones de almacenamiento refrigerado o 260 días para la buprofezina. En el presente trabajo los resultados en muestra de naranja en envasado a 20°C han sido de 608 y 148 días respectivamente.

Se puede observar por tanto, una cierta correlación, entre los valores obtenidos en el estudio de degradación de naranja completa y los obtenidos por otros autores en muestras de producto almacenado en condiciones de refrigeración. No se han encontrado estudios mas similares para poder realizar una mejor discusión de los resultados.

En la Figura 27 se puede observar la distribución de los plaguicidas en función de su vida media.



*Figura 27.- Degradación de plaguicidas en naranja en condiciones de envasado.*

En el ensayo sobre la cáscara de naranja (DCC), las vidas medias obtenidas oscilan entre los 10 y 21 días para el esfenvalerato y la diclofluanida hasta los 139 o 237 para el piridaben y la permetrina.

En este caso no existen plaguicidas con valores aberrantes de vida media negativa. Estos valores pueden observarse en la Tabla 24, habiendo un claro aumento de la degradación de los plaguicidas respecto al ensayo sobre la naranja tal cual.

Este aumento de la degradación de los plaguicidas se describe en otros estudios, como los realizados sobre el plaguicida captan sobre distintos productos de la manzana en condiciones de refrigeración a -20°C. En este trabajo se observó como a los 14 meses el 70% del plaguicida permanecía en el fruto, mientras que en muestras de compota de manzana el tiempo en el que permanecía el 70 % del plaguicida era de 9 meses. (FAO-OMS, 1996). Correlacionando los valores de cáscara con los de compota, al ser ambas preparaciones parecidas en contenido en agua.

Tabla 24.- Resultados de vida media para el ensayo DCC.

PLAGUICIDA	VIDA MEDIA (Días)	PLAGUICIDA	VIDA MEDIA (Días)	PLAGUICIDA	VIDA MEDIA (Días)
ACRINATRINA	23	DIETOFENCARB	105	OXIFLUORFEN	102
BIFENTRINA	100	DIFLUFENICAN	63	PARATION	61
BROMOFOS-ETILO	48	ENDOSULFAN ALFA	48	PENDIMETALINA	44
BROMOFOS-METIL	40	ENDOSULFAN BETA	70	PERMETRIN	237
BROMOPROPILATO	59	ENDOSULFAN SULFATO	68	PIRIDABEN	139
BUPROFEZINA	72	ESFENVALERATO	10	PIRIMETANIL	360
CIFLUTRIN	70	ETION	53	PIRIMIFOS-METIL	66
CIPERMETRINA	56	ETOFUMESATO	65	PIRIPROXIFEN	61
CLORDANO-CIS	25	FEMPROPATRINA	74	PROCIMIDONA	76
CLORDANO-TRANS	20	FENAZAQUINA	33	PROPARGITA	51
CLORFENVINFOS	51	FENCLORFOS	38	PROPIZAMIDA	116
CLORPIRIFOS	51	FENVALERATO	65	PROSULFOCARB	47
CLORPIRIFOS-METILO	53	FLUCITRINATO	64	QUINALFOS	62
DELTAMETRIN	90	FOSALON	35	TAU-FLUVALINATO	44
DIAZINON	48	IMAZALIL	102	TEBUFEMPIRAD	55
DICLOFLUANIDA	21	LAMBDA-CIHALOTRINA	56	TETRADIFON	94
DICOFOL	99	LINDANO	56	VINCLOZOLINA	88
DIELDRIN	68	METRIBUCINA	73		

En la Figura 28 se puede observar la distribución de los plaguicidas en función de su vida media.

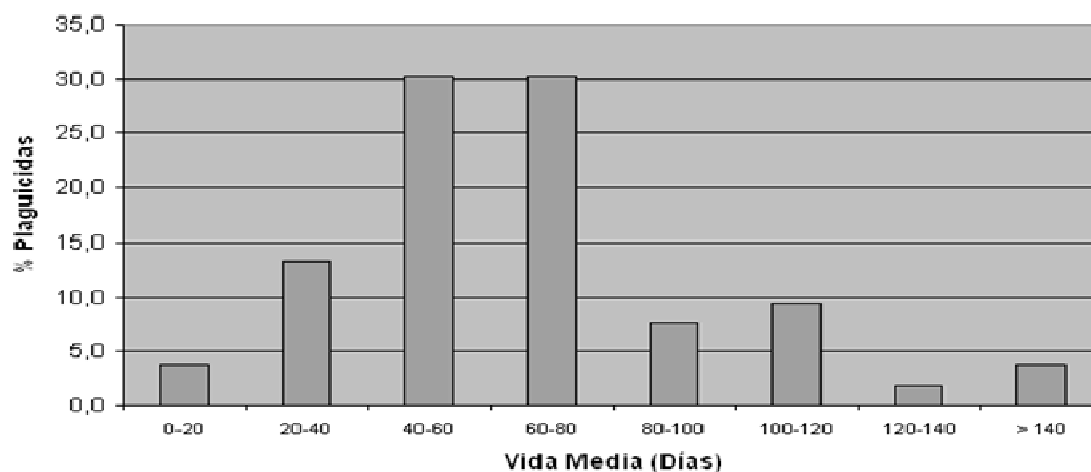


Figura 28.- Degradación de plaguicidas en cáscara de naranja en condiciones de envasado.

En el ensayo sobre el zumo de naranja (DZC), las vidas medias obtenidas oscilan entre los 19 y 22 días para los clordanos y la diclofluanida hasta los 147 o 152 para el dietofencarb y la permetrina (Tabla 25).

En este caso tampoco existen plaguicidas con valores aberrantes de vida media negativa.

Tabla 25.- Resultados de vida media para el ensayo DZC.

PLAGUICIDA	VIDA MEDIA (Días)	PLAGUICIDA	VIDA MEDIA (Días)	PLAGUICIDA	VIDA MEDIA (Días)
ACRINATRINA	57	DIETOFENCARB	147	OXIFLUORFEN	73
BIFENTRINA	78	DIFLUFENICAN	51	PARATION	51
BROMOFOS-ETILO	43	ENDOSULFAN ALFA	46	PENDIMETALINA	40
BROMOFOS-METIL	34	ENDOSULFAN BETA	68	PERMETRIN	152
BROMOPROPILATO	41	ENDOSULFAN SULFATO	50	PIRIDABEN	72
BUPROFEZINA	64	ESFENVALERATO	86	PIRIMETANIL	276
CIFLUTRIN	49	ETION	44	PIRIMIFOS-METIL	57
CIPERMETRINA	46	ETOFUMESATO	88	PIRIPROXIFEN	41
CLORDANO-CIS	24	FEMPROPATRINA	73	PROCIMIDONA	58
CLORDANO-TRANS	19	FENAZAQUINA	25	PROPARGITA	36
CLORFENVINFOS	67	FENCLORFOS	34	PROPIZAMIDA	122
CLORPIRIFOS	37	FENVALERATO	59	PROSULFOCARB	45
CLORPIRIFOS-METILO	42	FLUCITRINATO	51	QUINALFOS	59
DELTAMETRIN	120	FOSALON	37	TAU-FLUVALINATO	40
DIAZINON	40	IMAZALIL	58	TEBUFEMPIRAD	44
DICLOFLUANIDA	22	LAMBDA-CIHALOTRINA	41	TETRADIFON	63
DICOFOL	51	LINDANO	47	VINCLOZOLINA	63
DIELDRIN	55	METRIBUCINA	61		

En la Figura 29 se puede observar la distribución de los plaguicidas en función de su vida media.

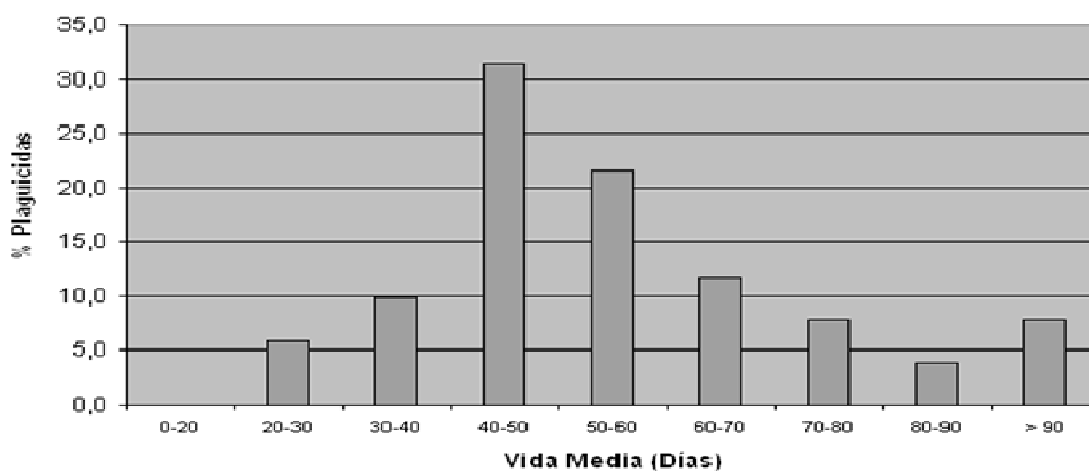


Figura 29.- Degradación de plaguicidas en zumo de naranja en condiciones de envasado.



Puede observarse como los valores obtenidos son del orden aunque ligeramente superiores a los observados para la cáscara y muy superiores a los observados en el ensayo de degradación de la naranja tal cual.

Esta mayor degradación en el zumo frente a otros preparados con menor contenido en agua es coherente con otros trabajos ya realizados como el ya comentado sobre el plaguicida captan. En el caso del zumo de manzana el tiempo de permanencia disminuye un 50%, de 9 a 6 meses, respecto a la compota en condiciones de refrigeración (FAO-OMS, 1996). Para el caso de la naranja envasada a 20°C, haciendo la media de las vidas medias de todos los plaguicidas estudiados en zumo y cáscara se tiene una disminución del 15%, de 66 a 57 días.

Esto indica claramente que la vida media del plaguicida depende tanto de fruta como del subproducto de esta.

Analizando las vidas medias de los plaguicidas, obtenidas para las distintas fracciones de naranja en el ensayo en cerrado, no se observa una correlación de estas en función de la familia del plaguicida

De esta forma encontramos vidas medias que oscilan desde los 187 días para el fenvalerato hasta otros casos en los que no se observa degradación durante el periodo de ensayo como la ciflutrina, en ambos casos se tratan de piretroides.

De igual forma por la familia de las piridinas encontramos vidas medias que oscilan desde los 28 días para la diclofluanida hasta mas de 1000 días para el clorpirifos.

Realizando el mismo estudio en función de la polaridad de los plaguicidas podemos observar que, para los diez plaguicidas mas polares las vidas medias en naranja completa oscilan entre los 76 días para el diazinon hasta los 480 para el clorpirifos metilo con un promedio de 158 días de vida media, mientras que para los plaguicidas mas apolares la vida media inferior es la del fenvalerato con 186 días mientras que hay 7 plaguicidas que no degradan o tienen vida media superior a 500 días.

Por ello podemos indicar que los plaguicidas mas apolares son mas estables en las condiciones de ensayo en cerrado para la fracción de naranja completa.

Como se indicó en puntos anteriores, es de especial relevancia el estudio de los productos post-cosecha en las condiciones de envasado. Por ello nos centraremos en este estudio en el imazalil y el pirimetanil.

En la Tabla 26 podemos ver las vidas medias obtenidas para estos post-cosechas, en las condiciones de estudio para naranjas enteras, cáscara y zumo en condiciones de envasado.

*Tabla 26.- Vida media de los post-cosecha en condiciones de envasado.*

	DNC Vida Media (Días)	DCC Vida Media (Días)	DZC Vida Media (Días)
IMAZALIL	71	102	58
PIRIMETANIL	386	360	276

Si comparamos estos valores con los obtenidos para el resto de plaguicidas se observa que el pirimetanil presenta los valores mas altos de vida media en cáscara y zumo, así como uno de los mas altos en naranja completa. Así mismo el imazalil presenta valores medios de vida media en la naranja completa y en zumo, siendo su vida media en cáscara una de las mas altas.

Como se indicará en puntos posteriores, el hecho de que los valores de vida media en cáscara para estos plaguicidas sean altos es muy relevante, al ser esta zona de la naranja en donde permanece el plaguicida a lo largo de su vida. (Bovi, *et al*, 2004)

Estos valores altos de vida media son resultados esperables, ya que al ser su uso post-cosecha, son sustancias especialmente diseñadas para permanecer en la fruta hasta su consumo.

## 16.2. Degradación de los plaguicidas en la naranja en abierto.

En el ensayo sobre la naranja completa (DNA), se observa un promedio de vida media situado en 24 días, calculada para los 51 plaguicidas que presentan degradación, los resultados pueden verse en la Tabla 27. Este resultado promedio es muy inferior a la media de 191 días encontrada en el ensayo en cerrado.

*Tabla 27.- Resultados de vida media para el ensayo DNA.*

PLAGUICIDA	VIDA MEDIA (Días)	PLAGUICIDA	VIDA MEDIA (Días)	PLAGUICIDA	VIDA MEDIA (Días)
ACRINATRINA	28,96	DIETOFENCARB	20,21	OXIFLUORFEN	21,05
BIFENTRINA	26,63	DIFLUFENICAN	25,97	PARATION	21,23
BROMOFOS-ETILO	22,67	ENDOSULFAN ALFA	27,25	PENDIMETALINA	25,39
BROMOFOS-METIL	15,34	ENDOSULFAN BETA	23,79	PERMETRIN	34,85
BROMOPROPILATO	21,96	ENDOSULFAN SULFATO	21,62	PIRIDABEN	25,82
BUPROFEZINA	26,24	ESFENVALERATO	28,87	PIRIMETANIL	18,26
CIFLUTRIN	24,18	ETION	22,42	PIRIMIFOS-METIL	22,86
CIPERMETRINA	28,13	ETOFUMESATO	21,03	PIRIPROXIFEN	31,35
CLORDANO-CIS	23,54	FEMPROPATRINA	24,96	PROCIMIDONA	22,03
CLORDANO-TRANS	27,06	FENAZAQUINA	23,14	PROPARGITA	19,95
CLORFENVINFOS	18,28	FENCLORFOS	16,91	PROPIZAMIDA	19,07
CLORPIRIFOS	24,91	FENVALERATO	26,45	PROSULFOCARB	27,36
CLORPIRIFOS-METILO	15,42	FLUCITRINATO	28,56	QUINALFOS	19,56
DELTAMETRIN	25,88	FOSALON	0,00	TAU-FLUVALINATO	21,30
DIAZINON	26,60	IMAZALIL	28,41	TEBUEMPIRAD	26,92
DICLOFLUANIDA	17,74	LAMBDA-CIHALOTRINA	25,53	TETRADIFON	23,40
DICOFOL	22,34	LINDANO	18,34	VINCLOZOLINA	24,04
DIELDRIN	24,18	METRIBUCINA	22,96		

Los resultados oscilan entre los 15 días para el bromofos-metil o el clorpirifos-metil hasta los 31 días para el piriproxifen o los 35 días para la permetrina.

En los ensayos en abierto no se ha podido estudiar el fosalón, ya que desde el día uno, los valores encontrados en las muestras fortificadas eran muy bajos. De esta forma los resultados obtenidos no han sido coherentes con un comportamiento de degradación en el tiempo.

Los resultados completos pueden verse en el Anexo 4.

En la Figura 30 se puede observar la distribución de los plaguicidas en función de su vida media.

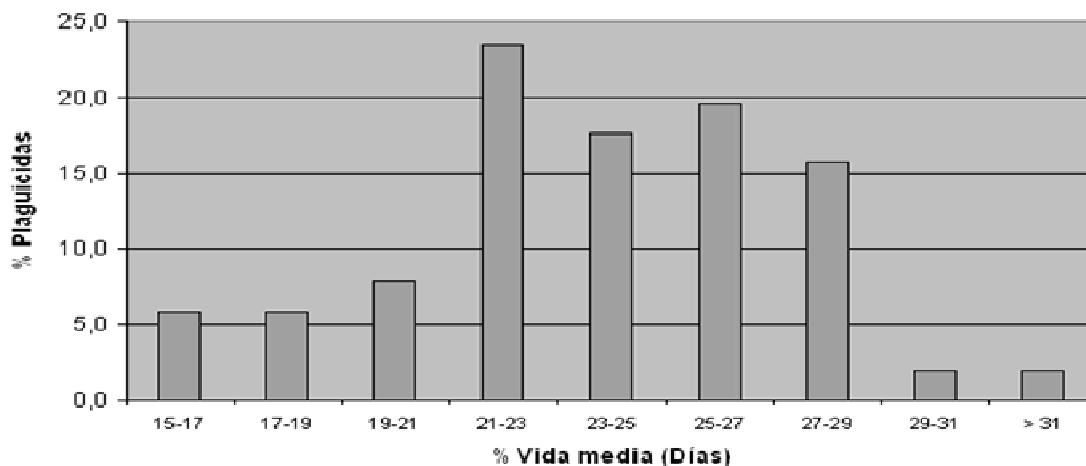


Figura 30.- Degradación de plaguicidas en naranja en abierto.

Estos resultados de vida media son superiores a los encontrados en estudios de degradación en campo como Bouaid, *et al*, 2001, que obtiene vidas medias para plaguicidas organofosforados en naranja entre 2.3 y 4.1 días. Esto es de esperar ya que no se incluyen factores de degradación y/o disipación como los lavados por las lluvias o riegos, el viento, la luz solar, etc.

Estudiando las vidas medias de los plaguicidas, obtenidas para la naranja completa en el ensayo en abierto, no se observa una correlación de estas en función de la familia del plaguicida.

De esta forma para los piretroides encontramos vidas medias que oscilan desde los 34.8 días para la permetrina hasta los 21.3 días para el Tau-Fluvalinato. De igual forma para la familia de las piridinas encontramos vidas medias que oscilan desde los 31 días para el piriproxifen hasta los 15.4 días para el clorpirifos metil.

Realizando el mismo estudio en función de la polaridad de los plaguicidas podemos observar que para los diez plaguicidas mas polares las vidas medias tienen un promedio de 21.4 días mientras que para los diez plaguicidas mas apolares, orden de elución mas alto, el promedio de vida media es de 27.3 días.

Parece ser que los plaguicidas mas apolares siguen siendo más estables en las condiciones de *ensayo en abierto* para la fracción de naranja completa.

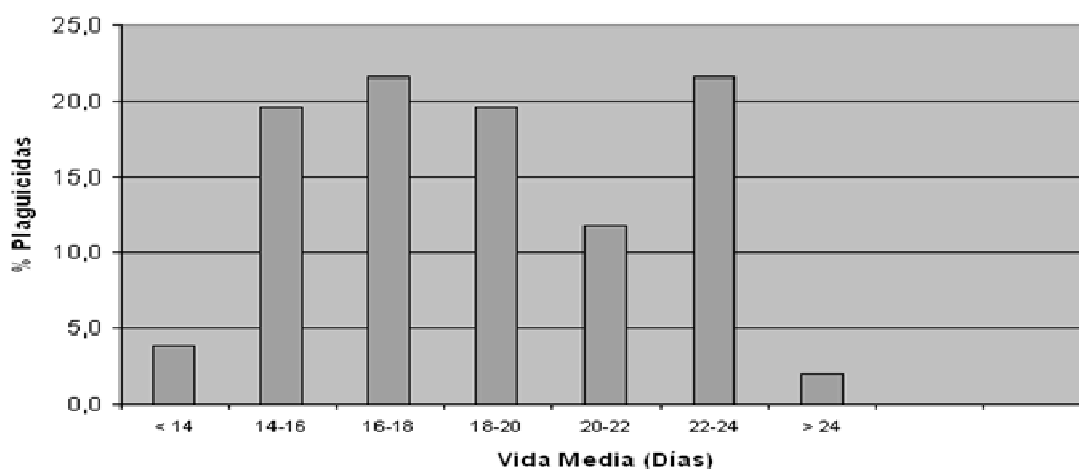
En el ensayo sobre la cáscara de naranja (DCA), las vidas medias obtenidas oscilan entre los 12 y 13 días para el dietofencarb y el etofumesatose respectivamente hasta los 24 y 30 días para el esfenvalerato y la permetrina, con un promedio de 19 días. Este valor es dos veces y media inferior al valor medio de 56 días encontrado para el ensayo en cerrado y del orden del encontrado en el ensayo de naranja completa en abierto.

Los resultados de vida media para este ensayo pueden verse en la Tabla 28.

*Tabla 28.- Resultados de vida media para el ensayo DCA.*

PLAGUICIDA	VIDA MEDIA (Días)	PLAGUICIDA	VIDA MEDIA (Días)	PLAGUICIDA	VIDA MEDIA (Días)
ACRINATRINA	23,04	DIETOFENCARB	12,39	OXIFLUORFEN	18,32
BIFENTRINA	23,12	DIFLUFENICAN	19,24	PARATION	16,66
BROMOFOS-ETILO	19,99	ENDOSULFAN ALFA	19,46	PENDIMETALINA	20,64
BROMOFOS-METIL	15,82	ENDOSULFAN BETA	16,48	PERMETRIN	30,22
BROMOPROPILATO	14,28	ENDOSULFAN SULFATO	16,84	PIRIDABEN	21,62
BUPROFEZINA	14,35	ESFENVALERATO	23,99	PIRIMETANIL	12,39
CIFLUTRIN	22,15	ETION	19,22	PIRIMIFOS-METIL	16,07
CIPERMETRINA	22,24	ETOFUMESATO	13,27	PIRIPROXIFEN	22,60
CLORDANO-CIS	18,74	FEMPROPATRINA	22,41	PROCIMIDONA	14,95
CLORDANO-TRANS	22,44	FENAZAQUINA	15,84	PROPARGITA	18,91
CLORFENVINFOS	15,59	FENCLORFOS	16,32	PROPIZAMIDA	14,87
CLORPIRIFOS	18,50	FENVALERATO	21,24	PROSULFOCARB	20,56
CLORPIRIFOS-METILO	14,79	FLUCITRINATO	23,33	QUINALFOS	16,15
DELTAMETRIN	22,98	FOSALON	0,00	TAU-FLUVALINATO	21,34
DIAZINON	16,55	IMAZALIL	17,90	TEBUFEMPIRAD	20,07
DICLOFLUANIDA	14,89	LAMBDA-CIHALOTRINA	22,36	TETRADIFON	19,15
DICOFOL	18,49	LINDANO	15,71	VINCLOZOLINA	17,00
DIELDRIN	16,73	METRIBUCINA	16,68		

En la Figura 31 se puede observar la distribución de los plaguicidas en función de su vida media.



*Figura 31.- Degradación de plaguicidas en cáscara de naranja en abierto.*

Estudiando las vidas medias de los plaguicidas, obtenidas para la cáscara en el ensayo en abierto, no se observa una correlación de estas en función de la familia del plaguicida.

De esta forma para los piretroides encontramos vidas medias que oscilan desde los 30.2 días para la permetrina hasta los 21.4 días para el Tau-Fluvalinato. De igual forma para la familia de las piridinas encontramos vidas medias que oscilan desde los 22.6 días para el piriproxifen hasta los 14.8 días para el clorpirifos metil.

Realizando el mismo estudio en función de la polaridad de los plaguicidas podemos observar que para los diez plaguicidas mas polares las vidas medias tienen un promedio de 16.8 días mientras que para los diez plaguicidas mas apolares, orden de elución mas alto, el promedio de vida media es de 23.2 días.

De nuevo los plaguicidas mas apolares son mas estables en las condiciones de ensayo en abierto para la fracción de cáscara de naranja.

En el ensayo sobre el zumo de naranja (DZA), se observa una media para la vida media de los 51 plaguicidas de 16 días, Tabla 29. Este valor es del orden aunque ligeramente inferior al observado para la cáscara y para la naranja tal cual, siendo inferior al obtenido en el ensayo de zumo en cerrado (51 días).

Tabla 29.- Resultados de vida media para el ensayo DZA.

PLAGUICIDA	VIDA MEDIA (Días)	PLAGUICIDA	VIDA MEDIA (Días)	PLAGUICIDA	VIDA MEDIA (Días)
ACRINATRINA	16,39	DIETOFENCARB	25,27	OXIFLUORFEN	16,29
BIFENTRINA	17,13	DIFLUFENICAN	14,85	PARATION	16,51
BROMOFOS-ETILO	15,36	ENDOSULFAN ALFA	14,29	PENDIMETALINA	14,68
BROMOFOS-METIL	14,96	ENDOSULFAN BETA	11,77	PERMETRIN	14,34
BROMOPROPILATO	15,99	ENDOSULFAN SULFATO	34,66	PIRIDABEN	17,22
BUPROFEZINA	11,85	ESFENVALERATO	13,02	PIRIMETANIL	8,60
CIFLUTRIN	12,49	ETION	15,62	PIRIMIFOS-METIL	18,51
CIPERMETRINA	15,21	ETOFUMESATO	14,66	PIRIPROXIFEN	20,72
CLORDANO-CIS	11,38	FEMPROPATRINA	15,52	PROCIMIDONA	14,01
CLORDANO-TRANS	15,14	FENAZAQUINA	17,54	PROPARGITA	11,16
CLORFENVINFOS	14,81	FENCLORFOS	14,51	PROPIZAMIDA	27,45
CLORPIRIFOS	13,53	FENVALERATO	12,00	PROSULFOCARB	14,57
CLORPIRIFOS-METILO	13,33	FLUCITRINATO	13,55	QUINALFOS	14,96
DELTAMETRIN	11,57	FOSALON	0,00	TAU-FLUVALINATO	11,25
DIAZINON	24,01	IMAZALIL	11,63	TEBUFEMPIRAD	16,57
DICLOFLUANIDA	7,51	LAMBDA-CIHALOTRINA	13,87	TETRADIFON	12,86
DICOFOL	16,79	LINDANO	9,39	VINCLOZOLINA	15,91
DIELDRIN	14,35	METRIBUCINA	18,65		

En este caso las vidas medias oscilan entre los 8 y 9 días para la diclofluanida y el lindano hasta los 27 y 35 días para la propizamida o el endosulfan sulfato.

En la Figura 32 se puede observar la distribución de los plaguicidas en función de su vida media.

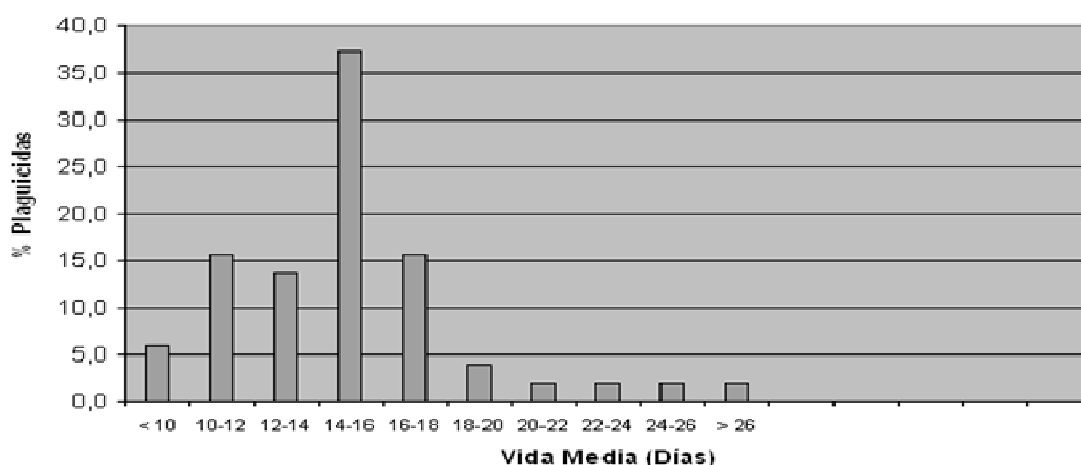


Figura 32.- Degradación de plaguicidas en zumo de naranja en abierto.

Estudiando las vidas medias de los plaguicidas, obtenidas para el zumo en el ensayo en abierto, no se observa una correlación de estas en función de la familia del plaguicida.

Realizando el mismo estudio en función de la polaridad de los plaguicidas podemos observar que para los diez plaguicidas mas polares las vidas medias tienen un promedio de 13.7 días mientras que para los diez plaguicidas mas apolares, orden de elución mas alto, el promedio de vida media es de 17.1 días.

De nuevo los plaguicidas mas apolares son mas estables en las condiciones de ensayo en abierto para la fracción zumo de naranja.

En todas las fracciones estudiadas, las vidas medias obtenidas de esta forma son ligeramente superiores a las obtenidas por otros autores en trabajos de campo (Fenoll *et al.*, 2009, Seenivasan y Muraleedharan, 2009 y Zhang *et al.*, 2012). Esto es de esperar ya que en este ensayo al igual que los tratamientos post-cosecha y a diferencia de los pesticidas aplicados en campo, estos no se ven afectados por diversos factores como son; lavados por las lluvias o riegos, el viento, la luz solar, etc. (Bovi, *et al*, 2004)

Así mismo este aumento de la vida media en el ensayo en laboratorio frente a los resultados en campo es una situación equivalente a la descrita por Castro, 2002, en el que observa como, en un medio distinto como es el suelo, la vida media del clorpirifos en campo es de 14 a 17 días mientras que en los ensayos en laboratorio aumenta a 25-32 días. De igual forma en el mismo trabajo el aumento para el endosulfan es de 28-40 días a 46-56.

Por último, en el ensayo de degradación en abierto se observa una menor diferencia en las vidas medias de los distintos plaguicidas. Esto es debido a que se incorporan factores de degradación que, como se verá en el apartado de resultados de movilidad de plaguicidas en campo, son los factores que influyen de forma mas importante en la degradación y/o disipación de los plaguicidas.



## 17. MOVILIDAD DE LOS PLAGUICIDAS EN LA NARANJA EN CAMPO

En la Tabla 30 se listan los resultados de recuperaciones de plaguicidas en las naranjas completas, cáscara y zumo de naranja obtenidos en las distintas fechas de muestreo en la finca “Peña de la Sal” durante las aplicaciones de plaguicidas realizadas en septiembre de 2012.

*Tabla 30.- Resultados de recuperaciones de plaguicidas obtenidos en Peña de la Sal*

NARANJA COMPLETA		20/09/12		01/10/12		10/10/12		19/10/12	
COMPUESTO		MEDIA mg/kg	% DSR	MEDIA mg/kg	% DSR	MEDIA mg/kg	% DSR	MEDIA mg/kg	% DSR
26	CLORPIRIFOS	0,068	2,3	0,040	8,1	0,018	18,2	0,000	0,0
83	PIRIPROXIFEN	0,002	173,2	0,000	0,0	0,001	173,2	0,000	0,0
84	LAMBDA-CIHALOTRINA	0,015	6,7	0,009	12,4	0,001	0,0	0,000	0,0

CASCARA		20/09/12		01/10/12		10/10/12		19/10/12	
COMPUESTO		MEDIA mg/kg	% DSR	MEDIA mg/kg	% DSR	MEDIA mg/kg	% DSR	MEDIA mg/kg	% DSR
26	CLORPIRIFOS	0,341	10,4	0,101	3,4	0,072	3,5	0,021	4,8
83	PIRIPROXIFEN	0,040	22,0	0,010	21,5	0,007	37,8	0,002	0,0
84	LAMBDA-CIHALOTRINA	0,098	12,4	0,022	14,1	0,007	0,0	0,004	0,0

ZUMO		20/09/12		01/10/12		10/10/12		19/10/12	
COMPUESTO		MEDIA mg/kg	% DSR	MEDIA mg/kg	% DSR	MEDIA mg/kg	% DSR	MEDIA mg/kg	% DSR
26	CLORPIRIFOS	0,001	173,2	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
83	PIRIPROXIFEN	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
84	LAMBDA-CIHALOTRINA	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0

Así mismo, en la Tabla 31, se listan los resultados de recuperaciones de plaguicidas en las naranjas completas, cáscara y zumo de naranja obtenidos en las distintas fechas de muestreo en “Huerta La Jarilla” durante las aplicaciones de plaguicidas realizadas en octubre de 2012.

*Tabla 31.- Resultados de recuperaciones de plaguicidas obtenidos en Huerta La Jarilla.*

NARANJA COMPLETA		11/10/12		16/10/12		22/10/12		26/10/12	
COMPUESTO		MEDIA mg/kg	% DSR	MEDIA mg/kg	% DSR	MEDIA mg/kg	% DSR	MEDIA mg/kg	% DSR
20	PIRIMIFOS METIL	0,024	8,8	0,007	22,9	0,001	0,0	0,000	0,0
26	CLORPIRIFOS	0,018	5,6	0,008	19,9	0,001	86,6	0,000	0,0
72	FOSMET	0,014	14,3	0,001	43,3	0,000	0,0	0,000	0,0
91	PERMETRIN	0,085	5,1	0,057	16,0	0,016	16,1	0,000	0,0

CASCARA		11/10/12		16/10/12		22/10/12		26/10/12	
COMPUESTO		MEDIA mg/kg	% DSR	MEDIA mg/kg	% DSR	MEDIA mg/kg	% DSR	MEDIA mg/kg	% DSR
20	PIRIMIFOS METIL	0,114	4,1	0,040	2,5	0,011	9,1	0,000	0,0
26	CLORPIRIFOS	0,099	8,6	0,054	8,4	0,014	11,2	0,000	0,0
72	FOSMET	0,098	7,7	0,054	4,3	0,011	39,6	0,000	0,0
91	PERMETRIN	0,412	5,6	0,145	2,2	0,040	8,9	0,000	0,0

ZUMO		11/10/12		16/10/12		22/10/12		26/10/12	
COMPUESTO		MEDIA mg/kg	% DSR	MEDIA mg/kg	% DSR	MEDIA mg/kg	% DSR	MEDIA mg/kg	% DSR
20	PIRIMIFOS METIL	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
26	CLORPIRIFOS	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
72	FOSMET	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0
91	PERMETRIN	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0	0,000	0,0

En ambas experiencias se observa que, a diferencia de los ensayos de laboratorio, todos los plaguicidas estudiados se encuentran por debajo de los límites máximos de residuo antes del plazo de seguridad de estos.

Así mismo en el ensayo de “Finca la Sal” sigue detectandose clorpirifos tras 31 días del tratamiento, como se describe en otros estudios como Putman, *et al*, 2003, en el que encuentra residuos de clorpirifos en arandanos 62 días después de su aplicación.

En el caso de la “Huerta La Jarilla” tras 17 días del tratamiento no se encuentran residuos de clorpirifos en la fruta. Es de notar que durante el ensayo hubo un día de lluvia, por lo que los valores obtenidos se encuentran influenciados por el lavado que esta puede haber ocasionado.

Así mismo se observa que no existe movimiento alguno de los plaguicidas hacia el interior de la naranja, quedando estos en su totalidad en la cáscara de la

naranja. Esto es debido a la gran cantidad de aceites esenciales así como la capa lipofílica que posee la corteza de los frutos cítricos. (Bovi, *et al*, 2004)

En la Figura 33 se representa la degradación de los plaguicidas en la cáscara de naranja a lo largo del tiempo de estudio en el ensayo en “Finca La Sal” y en la Figura 34 se representa los obtenidos en “Huerta La Jarilla”.

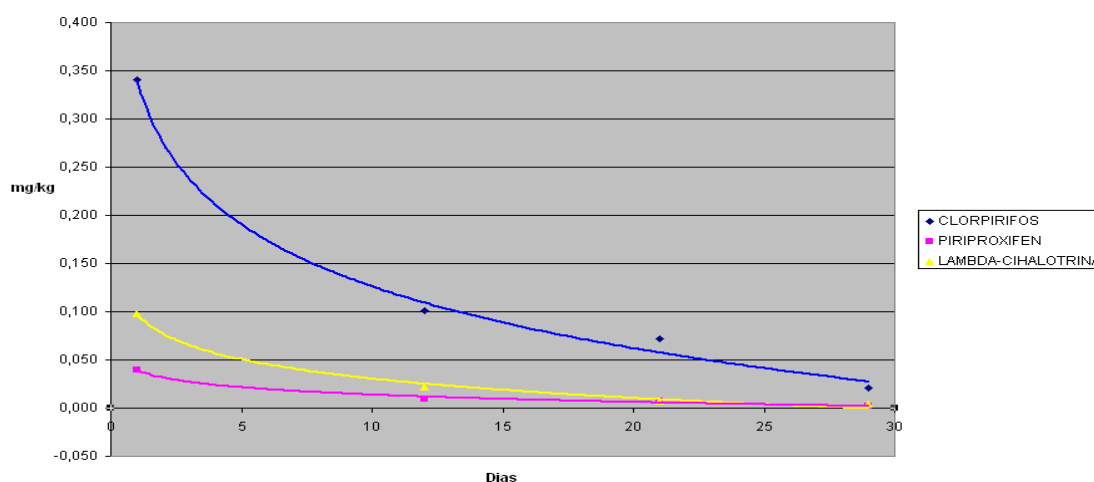


Figura 33.- Degradación de los plaguicidas en la cáscara de naranja. Resultados de Finca Peña la Sal

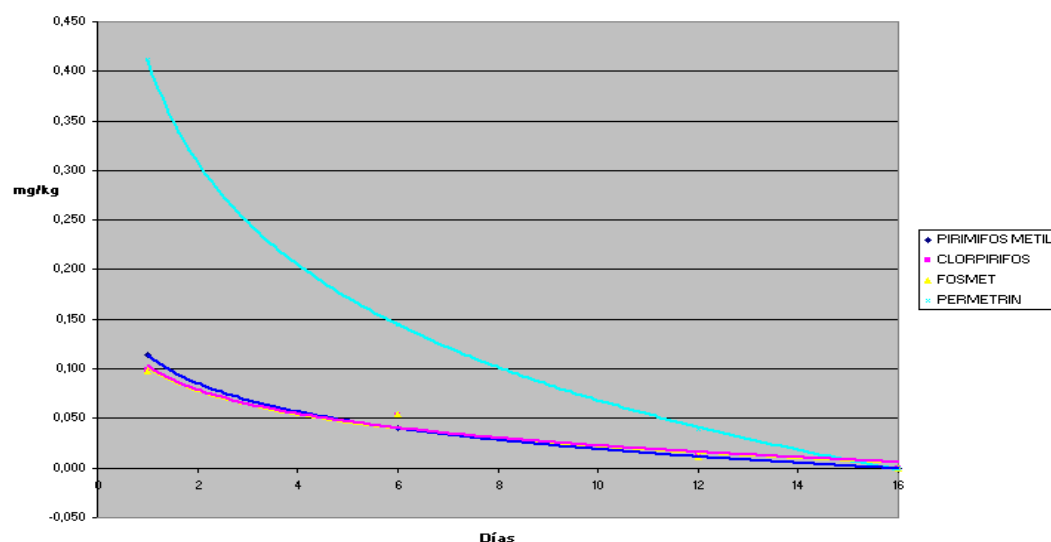


Figura 34.- Degradación de los plaguicidas en la cáscara de naranja. Resultados de Finca Peña la Sal

En la Tabla 32, se indican los valores de vidas medias obtenidas utilizando los datos sobre la fracción cáscara, fracción en donde se encuentra la mayor fracción de los plaguicidas aplicados.

Tabla 32.- Vida media de los plaguicidas aplicados en Huerta La Jarilla y Finca La Sal.

FINCA LA SAL			
CLORPIRIFOS		LAMBDA-CIHALOTRINA	
Constante K	0,093	Constante K	0,116
Ln Co	-0,998	Ln Co	-2,325
Coeficiente de correlación r2	0,959	Coeficiente de correlación r2	0,984
Tiempo de vida media (días)	7,43	Tiempo de vida media (días)	5,95
PIRIPROXIFEN			
Constante K	0,095		
Ln Co	-3,224		
Coeficiente de correlación r2	0,962		
Tiempo de vida media (días)	7,29		
HUERTA LA JARILLA			
PIRIMIFOS METIL		FOSMET	
Constante K	0,213	Constante K	0,201
Ln Co	-1,951	Ln Co	-1,978
Coeficiente de correlación r2	1	Coeficiente de correlación r2	0,957
Tiempo de vida media (días)	3,26	Tiempo de vida media (días)	3,45
CLORPIRIFOS		PERMETRINA	
Constante K	0,182	Constante K	0,213
Ln Co	-2,024	Ln Co	-0,668
Coeficiente de correlación r2	0,974	Coeficiente de correlación r2	1
Tiempo de vida media (días)	3,81	Tiempo de vida media (días)	3,26

Tanto en los ensayos en Finca Peña la Sal como en la Huerta La Jarilla se obtienen tiempos de vida media del orden de la semana. Valores muy por debajo de los obtenidos en los ensayos de laboratorio en abierto situados entorno a los 15-30 días y casi diez veces inferior al ensayo en condiciones de envasado.

Los resultados obtenidos son similares a los obtenidos en trabajos de degradación similares, como Bouaid, *et al*, 2001, que obtiene vidas medias para plaguicidas organofosforados en naranja entre 2.3 y 4.1 días.

De igual forma estos datos son similares a los obtenidos por otros autores para otros vegetales y productos frescos.

Se han descrito vidas medias de 20 días para el Piriproxifen, 4,5 días para el Pirimicarb y 15 días Buprofezin en muestras de pimienta, Fenoll *et al.*, 2009.

Así mismo, se han encontrado resultados de vida media inferior a 5 días para la Lambda Cihalotrin en Té, (Seenivasan y Muraleedharan, 2009), y vidas medias de 4 días para el Clorpirifos en arroz, (Zhang *et al.*, 2012).

En la Tabla 33, podemos ver un resumen de las vidas medias obtenidas en los distintos ensayos sobre la cáscara de naranja, zona de la fruta donde se concentra el plaguicida.

Tabla 33.- Resumen de vidas medias en cáscara.

COMPUESTO	DCA Vida Media	DCC Vida Media	Peña la Sal Vida Media	La Jarilla Vida Media
26 CLORPIRIFOS	18,50	51,0	7,43	3,81
72 FOSMET				3,45
84 LAMBDA-CIHALOTRINA	22,36	56,5	5,95	
91 PERMETRIN	30,22	237,2		3,26
20 PIRIMIFOS-METIL	16,07	66,1		3,26
83 PIRIPROXIFEN	22,60	61,3	7,29	

Si calculamos, mediante las correspondientes ecuaciones cinéticas de degradación de primer orden obtenidas en el trabajo, el porcentaje de la concentración inicial que resta en la fruta pasados los primeros quince días obtenemos:

- El porcentaje de la concentración restante del plaguicida en el ensayo en naranja completa en condiciones de envasado (DNC).
- El porcentaje de la concentración restante del plaguicida en el ensayo en naranja completa en abierto (DNA).
- Y el porcentaje de la concentración restante del plaguicida en el ensayo en campo (Finca La sal o Jarilla).

Estos valores pueden verse tabulados en la Tabla 34.

Tabla 34.- Porcentajes de plaguicidas calculados tras 15 días de aplicación.

Clorpirifos (Finca la sal)			
Día	% Concentración restante cerrado	% Concentración restante abierto	% Concentración restante finca
15	81,1	57,4	24,8
Clorpirifos (Jarilla)			
Día	% Concentración restante cerrado	% Concentración restante abierto	% Concentración restante finca
15	81,1	57,4	6,5
Lambda Cihlotrina (Finca la sal)			
Día	% Concentración restante cerrado	% Concentración restante abierto	% Concentración restante finca
15	83,5	62,8	17,6
Permetrina (La Jarilla)			
Día	% Concentración restante cerrado	% Concentración restante abierto	% Concentración restante finca
15	95,6	70,8	4,1
Pirimifos metil (La Jarilla)			
Día	% Concentración restante cerrado	% Concentración restante abierto	% Concentración restante finca
15	86,1	52,5	4,1
Piriproxifen (Finca la sal)			
Día	% Concentración restante cerrado	% Concentración restante abierto	% Concentración restante finca
15	84,8	62,8	24,1
Media	85,4	60,6	13,5
DesvEst	5,4	6,3	9,8

En el ensayo en laboratorio en condiciones de envasado se evalúa solo la descomposición química y la degradación enzimática ya que los factores de evaporación o fotodescomposición son insignificantes tal y como indica Marín, *et al*, 2003, estudios similares en condiciones de envasado. Estos factores son capaces de degradar solo el 14.6 % de la totalidad de plaguicida aplicado.

En el ensayo en abierto se suma la volatilización de los plaguicidas al los anteriores factores de descomposición química y descomposición microbiana. La fotodescomposición al estar guardadas las muestras en vitrina se considera despreciable.

Todos estos factores son capaces de degradar el 39.4 % de los plaguicidas aplicados. La volatilización de los plaguicidas, en estas condiciones de laboratorio, parece ser responsable de la disipación del 24.8 %.

Por último, en los ensayos en campo, se suma la fotodescomposición, la descomposición por la planta y el transporte por lavados. En este caso, todos los factores implicados son capaces de degradar y/o disipar el 47.1 % de los plaguicidas aplicados sobre la fruta. Estos resultados son similares a los obtenidos en trabajos anteriores como Bovi, *et al*, 2004, que indica que los principales elementos de eliminación de los plaguicidas son los factores climáticos.

Como se indica, por otros autores, la degradación y/o disipación de los plaguicidas se favorece con el contacto con el medioambiente. La velocidad de degradación de los plaguicidas es aproximadamente dos veces inferior en el ensayo de la cáscara en abierto (DCA) frente al ensayo en campo (Tabla 33). Estos resultados son equivalentes a los obtenidos por Castro, 2002, en el que observa como, en un medio distinto como es el suelo, la vida media del clorpirifos en campo es de 14 a 17 días mientras que en los ensayos en laboratorio aumenta a 25-32 días. De igual forma en el mismo trabajo el aumento para el endosulfan es de 28-40 días a 46-56.

Esto es debido a que en los ensayos en campo se suman otros factores como son los efectos de lavado por lluvia, riego o rocío, así como los efectos del viento. El efecto de disipación de plaguicidas por el movimiento de estos desde el fruto a otras zonas del árbol es bastante discutible ya que en los ensayos en campo se ha observado que no existe migración desde la cáscara hacia el interior de la fruta durante el tiempo de persistencia de los plaguicidas en la fruta.





**CONCLUSIONES.**



## **18. CONCLUSIONES:**

### **Optimización de la extracción de plaguicidas.**

1. La extracción de plaguicidas en muestras de naranja aumenta cuando se maximiza la constante dieléctrica de la fase acuosa con la adición sales como el cloruro sódico.

Aumentando el porcentaje de plaguicidas con recuperaciones superiores al 70% del 40 al 73 % de los plaguicidas estudiados.

2. La neutralización de la acidez del medio acuoso provocada por el ácido cítrico de la naranja con la adición de bicarbonato sódico mejora la extracción de plaguicidas.

De esta forma se aumenta el porcentaje de plaguicidas con recuperaciones superiores al 70% hasta el 88 % de los plaguicidas estudiados cuando se combinan la neutralización y la maximización de la constante dieléctrica.

3. Esta mejora de las extracciones es especialmente significativa en los compuestos más polares de las familias de las triazinas y triazoles.

### **Validación de la metodología.**

4. En la validación del método, los valores medios de recuperación se sitúan en torno al 85 % con desviaciones estándar medias del 10%. Así mismo se obtiene una incertidumbre de validación promedio del 30,4%, cumpliéndose los requisitos del protocolo SANCO 10232/2006.

Por ello, el método analítico optimizado es de aplicación para la gran mayoría de plaguicidas utilizados para el cultivo de la naranja.

### **Degradación de los plaguicidas en laboratorio.**

5. Los plaguicidas son mas estables en condiciones de envasado, obteniendose valores de tiempo de vida media mucho más altos en los productos envasados que en el fruto sin envasar. Esto ocurre tanto en la fruta completa como en todas sus fracciones.
6. Los plaguicidas mas apolares se muestran más estables que los polares tanto en las condiciones de envasado como en abierto. Esto se obtiene tanto en la naranja completa como en los estudios realizados sobre muestras de las distintas fracciones de la misma por separado.
7. Los tiempos de vida media calculados para los ensayos con cascara de naranja son muy superiores a los plazos de seguridad indicados por los fabricantes, tanto en los plaguicidas precosecha como en los postcosecha. Pudiendo constituir un serio problema en los productos alimenticios elaborados con cascara de naranja.

### **Degradación de los plaguicidas en campo.**

8. La degradación de plaguicidas en campo es mucho más rápida que en los ensayos en laboratorio, esto ocurre en la naranja completa, en el zumo y en la cáscara.

Los tiempos de vida media de los plaguicidas, en la cáscara de la naranja, varían desde aproximadamente una semana hasta los 15-30 días. Lo que pone de manifiesto la importancia de los fenómenos de evaporación y transporte por lavado, intensos al aire libre e inexistente en ambiente cerrado.

9. En los ensayos de campo, no parece existir movilidad apreciable de los plaguicidas desde la cáscara al interior de la naranja, durante el tiempo de persistencia de estos.

10. La descomposición química y la degradación enzimática, únicas degradaciones presentes en las condiciones de envasado estudiadas, parecen capaces de degradar aproximadamente el 15 % de la totalidad del plaguicida aplicado durante el estudio.
11. La volatilización, factor que se suma durante los ensayos en laboratorio en condiciones abiertas, parece responsable de aproximadamente el 25% de la degradación de los plaguicidas observada en dichas condiciones.
12. La descomposición por los tejidos de la planta, la fotodescomposición y el transporte por lavado, factores presentes en los ensayos de degradación en campo, se muestran en las experiencias estudiadas, responsables de la degradación del 47% del plaguicida aplicado.



**BIBLIOGRAFÍA.**





**19. BIBLIOGRAFÍA.**

Agilent Technologies, 2011. Catálogo esencial de cromatografía y espectroscopia. Guía completa de referencia., Agilent Technologies, España.

Albero Romano, M. B., 2009. Determinación de residuos de contaminantes orgánicos en miel y zumos. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid.

Albert, L.A.; J.A. Benítez, 2005. Impacto ambiental de los plaguicidas en los ecosistemas costeros, p. 157-176. *En*: A. V. Botello, J. Rendón-von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández (Eds.). Golfo de México Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias, 2da Edición. Univ. Autón. de Campeche, Univ. Nal. Autón. de México, Instituto Nacional de Ecología. 696 p.

Albrigo, L; Devices, F, 1999. Cítricos, Acribia, España.

Almasi, E. 2001. Introducción al Saturn Ms/MS, Varian, USA.

Amparán-Salido, R.T. Téllez López J.; Navarro Rodríguez M.C., 2003. Metodologías para el estudio del impacto de contaminantes plaguicidas, RETEL (revista de toxicología en línea).

Amvrazi, E.G.; Albanis, T.A., 2006. Multiresidue method for determination of 35 pesticides in virgin olive by using liquid-liquid extraction techniques coupled with solid-phase extraction clean up and gas chromatography with nitrogen phosphorus detection and electron capture detection, J.Agric. food chem. 54, 9642-9651.

Anastassiades, M., 2002. Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe (QuEChERS) approach for the determination of pesticide residues, European Pesticide Residues Workshop, EPRW, Rome, Book of Abstracts.

Anastassiades, M., 2004. Implementation of the QuEChERS method for the routine analysis of pesticide residues - experiences and validation data, European Pesticide Residues Workshop, EPRW, Stockholm, Books of Abstracts.

Andreu Sánchez, O. 2008. Evaluación de riesgos ambientales del uso de plaguicidas empleados en el cultivo del arroz en el Parque Natural de La Albufera de Valencia. Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de València.

Aysal, P; Ambrus, A.; Lehotay, S.J.; Cannavan, A. 2007. Validation of an efficient method for the determination of pesticide residues in fruits and vegetables using ethyl acetate for extraction. *J Environ Sci Health B* 42(5): pag 481-490.

Banerjee, K.; Oulkar, D.P.; Dasgupta, S.; Patil, S.B.; Patil, S.H.; Savant, R.; Adsule, P.G. 2007. Validation and uncertainty analysis of a multi-residue method for pesticides in grapes using ethyl acetate extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1173(1-2): 98-109.

Bejarano, F. 2002. La espiral del veneno. Guía crítica ciudadana sobre plaguicidas, Texcoco, México.

Berrada, H.; Fernández, M.; Ruiz, M.J.; Moltó, J.C.; Mañes, J.; Font G. 2010. Surveillance of pesticide residues in fruits from Valencia during twenty months (2004/05). *Food Control*. 21, 36 - 44.

Blasco, C.; Font, G.; Picó, Y. 2004. Multiple-stage mass spectrometric analysis of six pesticides in oranges by liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization–ion trap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1043, 231 - 238.

Blasco, C.; Font, G.; Picó, Y. 2006. Evaluation of 10 pesticide residues in oranges and tangerines from Valencia (Spain). *Food Control* 17, 841 – 846..

Blasco, C.; Vazquez Roig, P.; Onghena, M.; Masia, A.; Picó, Y. 2011. Analysis of insecticides in honey by liquid chromatography–ion trap mass spectrometry: Comparison of different extraction procedures, *Journal of Chromatography A*. 1218, 4892– 4901.

Bouaid, A.; Martín-Esteban, A.; Fernández, P.; Cámara, C., 2001. Degradation of atrazine and several organophosphorus pesticides in oranges. *Annali di Chimica*. Jan-Feb;91(1-2): 93-102.

Bovi, M.G.; Wierna, N.R.; Retamozo, Z.; Ruggeri, M.A., 2004. Curva de Degradación del Plaguicida Imazalil en Frutos Maduros de Pomelos durante el Almacenamiento en Frio. Información Tecnológica-Vol. 15 N° 3, 67-70.

Bracho del Río, V, 1998. Desarrollo de métodos de análisis de trazas de plaguicidas y fármacos: sistema en flujo y en discontinuo. Tesis doctoral. Universidad de Málaga.

Burget, C.A.; Green, L.E.; Bonelli, E.J., 1979. Chromatographic Methods in Gas Analysis. Hewlett Packard. , USA.

Cassidy, H.G., 1939. Adsorption analysis: Tswett's chromatographic method, Journal of Chemistry Education, 16, 88.

Castro Jiménez, J. 2002 Determinación, persistencia y distribución de insecticidas de uso agrícola en el medio ambiente. Tesis Doctoral. Universidad de Madrid.

Chapot, H. 1975. The citrus plant. Citrus, Technical monograph nº4, Ciba-Geigy Agrochemicals, 6-13. Basel, Suiza.

Chen, C.; Qian, Y.; Chen, Q.; Tao, C.; Li, C.; L. Yun., 2011. Evaluation of pesticide residues in fruits and vegetables from Xiamen, China. Food Control 22, 1114-1120.

Cherta, L.; Portolés, T.; Beltran, J.; Pitarch, E.; Mol, J.G.; Hernández, F. 2013. Application of gas chromatography-(triple quadrupole) mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization for the determination of multiclass pesticides in fruits and vegetables. Journal of Chromatography A. Nov 1; 1314: 224-40

Chiron, S.; Fernandez-Alba, A.; Rodriguez, A.; Garcia-Calvo, E., 2000. Pesticide Chemical Oxidation: State of the art., Wat. Res. 34 nº 2, 366-377.

Columé Díaz, A., 2001. Automatización y miniaturización de sistemas de screening y determinación de residuos de plaguicidas en muestras agroalimentarias. Tesis Doctoral. Universidad de Córdoba.

Cox, L.; Hermosin, M.C.; Celis, R.; Cornejo, J. 1997. Sorption of two polar herbicides in soils and soils clay suspensions. Sevilla, Water Research nº 31, 1309-1316.

Crippen, R.C., 1973. Identification of Organic Compounds with Aid of Gas Chromatography., Mc Graw-Hill., USA.

Dabrio, M.V. 1971., Cromatografía de Gases. Vol. I. Serie Química. Colección Exedra, Alhambra, España.

Dabrio, M.V., 1973. Cromatografía de Gases. Vol. II. Serie Química. Colección Exedra, Alhambra, España.

Davies, F.S.; Albrigo, L.G., 1994. Cítricos, Acribia, España.

De Liñan, C., 2011. Vademécum 2011 de productos fitosanitarios y nutricionales, EDICIONES AGROTECNICAS, España.

Dominguez, X.A., 1963. La cromatografía en capa delgada, Revista de la sociedad química de México Volumen 7 nº 4, 3-17.

Douglas A.; Skoog, F.J.; Holler, T.A.; Nieman, T.A. 2001. Principios de Análisis Instrumental., Mc Graw-Hill Interamericana. Análisis Instrumental., España.

Dowd, P.E.; Sparks, T.C., 1987. Comparative Hydrolysis of Permethrin and Fenvalerate in *Pseudoplusia includens* (Walker) and *Heliothis virescens* (F.), Pesticide biochemistry and physiology, 27, 123-131.

Ebert, T. A.; Taylor, R. A.; Downer, R. A.; Hall, F. R. 1999. Deposit structure and efficacy of pesticide application. Interactions between deposit size, toxicant concentration and deposit number. Pesticide Science, 55, 783–792.

ENAC, 2005. Norma UNE-EN ISO/IEC 17025:2005 “Requisitos generales relativos la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración”. España.

ENAC, 2005. Norma G-ENAC-09 Rev. 1 Julio 2005 “Guía para la expresión de la incertidumbre en los ensayos cuantitativos”. España.

ENAC, 2006. NT-19 Rev2. Abril 2006. Laboratorios de ensayo: acreditación de análisis de residuos de plaguicidas en productos alimenticios. España.

Esteve Turrillas, F. A., 2007. Preparación de muestras para el análisis de plaguicidas mediante microondas y fluidos presurizados. Tesis Doctoral. Universidad de Valencia.

European Commission Health & Consumer Protection Directorate-General, 2009. Document nº SANCO /10684/2009 Method validation and quality control procedures for pesticides residues analysis in food and feed, Laboratorios de referencia para el análisis de plaguicidas de la Unión Europea.

European Commission Health & Consumer Protection Directorate-General, 2013. Document nº SANCO/12571/2013 Method validation and quality control procedures for pesticides residues analysis in food and feed, Laboratorios de referencia para el análisis de plaguicidas de la Unión Europea.

Ewing, G., 1969. Instrumental Methods of Chemical Analysis. 3rd Edition. Mc Graw-Hill., USA.

FAO-OMS, 1996. Residuos de plaguicidas en los alimentos 1994. Informe conjunto FAO/OMS. Estudio FAO producción y protección vegetal, 127.

Fenoll, J.; Ruiz, E.; Hellín, P.; Lacasa, A.; Flores, P., 2009. Dissipation rates of insecticides and fungicides in peppers grown in greenhouse and under cold storage conditions. Food Chemistry Volumen, 113, 727–732.

Fenoll, J.; Ruiz, E.; Hellín, P.; Martínez, C.M.; Flores, P., 2011. Rate of loss of insecticides during soil solarization and soil biosolarization. Journal of Hazardous Materials Volumen 185, 634–638.

Fernandes, M. C., 2004. Comportamiento de plaguicidas en suelos de Andalucía Occidental y Bajo Alentejo: Efecto de la adición de enmiendas orgánicas. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla.

Ferrer, C.; Gómez, M.J.; García-Reyes, J.F.; Ferrer, I.; Thurman, E.M.; Fernandez-Alba, A.R., 2005. Determination of pesticide residues in olives and olive oil by matrix solid-phase dispersion followed by gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography/tandem mass spectrometry, *Journal of chromatography A*, vol. 1069 issue 2, 183-194.

Font de Mora, R., 1954. *El naranjo, su cultivo, explotación y comercio*, Espasa-Calpe, España.

Freeman, R.R., 1974. *High Resolution Gas Chromatography*. Hewlett Packard. , USA.

Fritz, D., 2013. Media Release, Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (POPs), [www.biovision.ch](http://www.biovision.ch), Zurich, Switzerland, versión 22-05-2013

Garcés García, M., 2008. *Inmunoensayos rápidos para la determinación de residuos de plaguicidas organofosforados en aceite de oliva*. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Valencia.

Gámiz, B.M. 2012. *Uso de residuos orgánicos y arcillas modificadas para aumentar la eficacia de herbicidas y reducir la contaminación de suelos y aguas por los mismos en cultivos andaluces*. Tesis doctoral. Universidad de Sevilla.

Garau, V. L.; Angioni, A.; Aguilera Del Real, A.; Russo, M. T.; Cabras, P. 2002. Disappearance of azoxystrobin, cyprodinil, and fludioxonil on tomato in a greenhouse.. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 1929–1932.

García Repetto, R., 1993. *Estudio de la persistencia de algunos plaguicidas organofosforados en medio acuoso y de su toxicocinética en rata*. Tesis doctoral. Universidad de Sevilla.

Gasco, L., 1965. *Teoría y Práctica de la Cromatografía en Fase Gaseosa*., Ediciones J.E.N., España.

Geisz, H. N.; Dickhut, R.M.; Cochran, M.A.; Fraser, W.R.; Ducklow, H.W., 2008. Melting Glaciers: A Probable Source of DDT to the Antarctic Marine Ecosystem. *Environment Science Technolgy* 42, 3958–3962.

Gmiller, F.G.Jr; Hu, X. 1990. The possible role of Yunnan, China, in the origin of contemporary Citrus species (Rutaceae). *Economic Botany* 44, 267-277.

Gouw,T.H., 1972. *Guide to Modern Methods of Instrumental Analysis*. Wiley Interscience., USA.

Grimalt Brea, S., 2009. Nuevas aportaciones de LC-MS con analizadores de triple cuadrupolo y tiempo de vuelo en el análisis de residuos de plaguicidas y metabolitos en alimentos de origen vegetal. Tesis Doctoral. Universitat Jaume I.

Grob, R.L., 1985. *Modern Practice of Gas Chromatography*. 2nd Edition. John Wiley & Sons., USA.

Hernández Alvaro, J., 2008. *Fundamentos de física: electricidad y magnetismo*, Universidad de Jaén. Servicio de publicaciones e intercambio, España.

Hernández Borges, J., 2005. Nuevas metodologías de análisis de pesticidas por electroforesis capilar. Tesis Doctoral. Universidad de la Laguna.

Hill, H.H.; Mcminn, D.G., 1992. *Detectors for Capillary Chromatography*. Vol. 121 in *Chemical Analysis Series*. Wiley-Interscience., USA.

Jennings, W., 1987. *Analytical Gas Chromatography*, Academic Press, USA.

Jonsson, J.A., 1987. *Chromatographic Theory and Basic Principles*. Vol. 38. *Chromatographic Series*. Marcel Dekker., USA.

Katz, E., 1987. *Quantitative Analysis using Chromatographic Techniques*. *Separation Science Series*. John Wiley & Sons, USA.

Kazemipour, M.; Noroozian, E.; Saber Tehrani, M.; Mahmoudian, M., 2002. A new second-derivative spectrophotometric method for the determination of permethrin in shampoo., *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 30, 1379-1384.

Knox, J., 1965. Cromatografía de Gases. Serie Química., Manuales Uteha., México.

Knutson, R., 1999. Economic Impact of Reduced Pesticide Use in the United States. Agricultural and Food Policy Center. Texas A&M University., USA.

Kmellár, B.; Fodor, P.; Pareja, L.; Ferrer, C.; Martínez-Uroz, M.A.; Valverde, A.; Fernandez-Alba, A.R., 2008. Validation and uncertainty study of a comprehensive list of 160 pesticide residues in multi-class vegetables by liquid chromatography-tandem mass spectrometry, J. Chromatography A, 1215(1-2), 37-50.

Kocourek, V.; Hajšlová, J.; Holadová, K.; Poustka, J., 1998. Stability of pesticides in plant extracts used as calibrants in the gas chromatographic analysis of residues., Journal of Chromatography A, 800, 297–304.

Kuniuki, S., 2001. Effects of organic fertilization and pesticide application on growth and yield of field-grown rice for 10 years. Japanese Journal of Crop Science Volumen 70, 4, 530-540.

Laso, J., 2005. Apuntes del curso “Calibración y cálculo de incertidumbres de equipos de laboratorio según ISO 17025 e ISO 9001”, Gabinete de servicios para la calidad S.A.L., Madrid.

Levine, I.N., 1993. Fisicoquímica, McGraw-Hill / Interamericana de España, S.A., España.

Littlewood, A.D., 1970. Gas Chromatography. 2nd Edition. Academic Press., USA.

Liu, B.; McConnell, L.L.; Torrents, A., 2001. Hydrolysis of chlorpyrifos in natural waters of Chesapeake Bay., Chemosphere, 44, 1315-1323.

Lu, P.; Li, Q.; Liu, H.; Fen, Z.; Yan, X.; Hong, Q.; Li, S., 2012. Biodegradation of chlorpyrifos and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol by *Cupriavidus* sp. DT-1, Bioresource Technology Volumen Accepted Date: 28 September 2012 PII: S0960-8524(12)01478-2 DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.09.116> Reference: BITE 10628 nº , pag ,



Ma, T.S., Ladas, A.S., 1976. Organic Functional Group Analysis by Gas Chromatography. Academic Press., USA.

Mathieu, É., 1869. Mémoire sur le mouvement vibratoire d'une membrane de forme elliptique., Jour. de Math. pures et appliquées (Jour. de Liouville), 13, 137.

Marín, A.; Oliva, J.; García, C.; Navarro, S.; Barba, A. 2003. Dissipation rates of cyprodinil and fludioxonil in lettuce and table grape in the field and under cold storage conditions. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51, 4708–4711.

McNair, H.M.; Miller, J.M., 1998. Basic Gas Chromatography. John Wiley & Sons., USA.

Ministerio de la presidencia, BOE núm. 215, de 23 de junio de 2004.

Miller, J.M., 1988. Chromatographic: Concepts and Contrasts. Wiley - Interscience., USA.

Montemurro, N.; Grieco, F.; Lacertosa, G.; Visconti, A., 2002. Chlorpyrifos decline curves and residue levels from different commercial formulations applied to oranges, Journal of agricultural food chemistry. 50, 5975-5980.

Montoliu Vidal, A., 2010. Respuestas fisiológicas de los cítricos sometidos a condiciones de estrés biótico y abiótico. Aspectos comunes y específicos. Tesis Doctoral. Universitat Jaume I.

Moore, M.T.; Bennett, E.R.; Cooper, C.M.; Smith Jr., S.; Shields Jr.; F.D. Milamb, C.D.; Farris, J.L., 2001. Transport and fate of atrazine and lambda-cyhalothrin in an agricultural drainage ditch in the Mississippi Delta, Ecosystems and Environment, 87, 309–314, USA.

Morell, I.; Candela, L., 1998. Plaguicidas. Aspectos ambientales, analíticos y toxicológicos., Universitat Jaume I, Col·lecció summa. Ciències experimentals/ 5, España.

Morón, M.C., 2011. Detección fiable de vertidos de las industrias de la aceituna por cromatografía líquida de alta resolución. Tesis doctoral. Universidad de Sevilla.

Neicheva, A.; Kovacheva, E.; Karageorgiev, E., 1990. Simultaneous determination of insecticides, acaricides and fungicides by thin-layer chromatography., *Journal of Chromatography A*, 509, 263–269.

Neicheva, A.; Kovacheva, E.; Marudov, G., 1988. Determination of organophosphorus pesticides in apples and water by gas-liquid chromatography with electron-capture detection., *Journal of Chromatography*, 431, 249-253.

Novak, J., 1981. Quantitative Analysis by Gas Chromatography. Vol.5 Chromatographic Science Series. Marcel Dekker., USA.

Oepkemeiera, S.; Schreiber, S.; Breuer, D.; Keya, G.; Kleiboehmera, W. 1999., Determination of permethrin in indoor air by liquid chromatography with enzyme linked immunosorbent assay., *Analytica Chimica Volumen nº Acta 393*, 103-108.

Palau, L., 2012. Situación actual del control de enfermedades de poscosecha de cítricos en España, *Revista Fruticultura*, 23.

Perales Esteve, F.J., 1996. Determinación de plaguicidas carbámicos en fresas y aguas por cromatografía líquida de alta resolución. Tesis doctoral. Universidad de Sevilla.

Perry, J.A., 1981. Introduction to Analytical Gas Chromatography: History, Principles and Practice. Vol. 14. Chromatographic Science Series. Marcel Dekker., USA.

Peters, D.G.; Hayes, J.M.; Hieftje, G.M.A., 1976. Brief Introduction to Modern Chemical Analysis. Sanders., USA.

Pickering, W.F., 1976. Química Analítica Moderna., Reverté, España.

Plaza Bolaños, P.; Garrido Frenich A.; Martínez Vidal, J.L., 2007. Application of gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry in the quantification-confirmation

of pesticides and polychlorinated biphenyls in eggs at trace levels. *Journal of Chromatography A Volumen*, 1167, 9–17.

Putman, R.A.; Nelson, J.O.; Clark, J.M., 2003. The persistence and degradation of chlorothalonil and chlorpyrifos in a cranberry bog. *Journal of agricultural and food chemistry*, Jan 1;51(1): 170-176.

Ravelo Pérez, L. M., 2011. Metodologías analíticas alternativas para la determinación de plaguicidas en aguas y productos agroalimentarios. Tesis doctoral. Universidad de La Laguna.

Real, M., 2009. Adsorción, persistencia y movilidad de compuestos orgánicos polares contaminantes de suelos. Tesis doctoral. Universidad de Sevilla. Sevilla.

Real Decreto 280/1994, de 18 de febrero, por el que se establecen los límites máximos de plaguicidas y su control en determinados productos de origen vegetal.

Real Decreto 290/2003, de 7 de marzo, por el que se establecen los métodos de muestreo para el control de residuos de plaguicidas en los productos de origen vegetal y animal.

Real Decreto 3349/1983, Reglamentación técnico sanitaria para la fabricación, comercialización y utilización de plaguicidas.

Reglamento (CE) nº 396/2005 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de febrero de 2005, relativo a los límites máximos de residuos de plaguicidas en alimentos y piensos de origen vegetal y animal y que modifica la Directiva 91/414/CEE del Consejo.

Reissig, H.; Gardner, R.; Helms, M.; VanNostrand, A.; Powers, L.; Wixted, D.; Parken, B. 2007. Toxicity of pesticides. Pesticide fact sheets and tutorial, module 4. Pesticide Safety Education Program. Referencia de octubre 10, Cornell University,

Riaño Cabrera, N., 2007. Fundamentos de química analítica básica. Análisis cuantitativo. Universidad de Caldas, Colombia.

Richmond, D., 2000. Introducción a la Cromatografía Gaseosa con analizador de masas, Varian, USA.

Rowland, F.W., 1977. La Práctica de la Cromatografía de Gases., Hewlett Packard. , USA.

Sanchez, M.T., 2011. Formulaciones de liberación lenta de herbicidas mediante el uso de complejos mineral de la arcilla-liposomas. Tesis doctoral. Universidad de Sevilla.

Sánchez Martín, M.J.; Sánchez Camazano, M., 1984. Los plaguicidas. Adsorción y evolución en el suelo, Instituto de recursos naturales y agrobiología, CSIC, España.

Saunt, J., 1992. Variedades de cítricos del mundo, Sinclair, España.

Scott, R.P.W., 1995. Techniques and Practice of Chromatography. Vol. 70. Chromatographic Science Series. Marcel Dekker., USA.

Schaefer, C.H.; Dupras Jr, E.F.; Mulligan III, F.S., 1991. Studies on the Environmental Persistence of S-31 183 (Pyriproxyfen): Adsorption onto Organic Matter and Potential for Leaching through Soil, Ecotoxicology and environmental safety, 21, 207-214.

Schomburg, G., 1990. Gas Chromatography: A Practical Course. VCH, Alemania.

Seenivasan, S.; Muraleedharan, N., 2009. Residues of lambda-cyhalothrin in tea, Food and Chemical Toxicology, 47, 502–505.

Skoog, D.; Leary, M., 1994. Análisis Instrumental., Mc Graw-Hill., España.

Sogorb Sánchez, M.A.; Vilanova Gisbert, E., 2004. Técnicas analíticas de contaminantes químicos. Aplicaciones toxicológicas, mediambientales y alimentarias. Díaz de Santos, España.

Soler, C.; Mañes, J.; Picó, Y., 2005. Comparison of liquid chromatography using triple quadrupole and quadrupole ion trap mass analyzers to determine pesticides residues in oranges. Journal of Chromatography A, 1067, 115–125.

Storch de Gracia, J.M., 1975. Fundamentos de la Cromatografía de Gases. Serie Química. Colección Exedra., Alhambra, España.

Swingle, W.T.; Reece, P.C. 1967. The botany of citrus and its wild relatives. Reuther, W., Batchelor, L.D. and Webber, H.J. (eds), The citrus industry. 190-340, Universidad de California Press, USA.

Sherwood, S.; Cole, D.; Murria, D. 2007. Ya es momento de prohibir los plaguicidas peligrosos, LEISA revista de agroecología, 23.3.

Tejada, M; Gómez, I.; Del Toro, M. 2011. Use of organic amendments as a bioremediation strategy to reduce the bioavailability of chlorpyrifos insecticide in soils. Effects on soil biology. Ecotoxicology and environmental safety. 74, 2075 – 2081.

Tejada, M.; Rodríguez-Morgado, B; Gómez, I.; Parrado, J. 2014. Degradation of chlorpyrifos using different biostimulants/biofertilizers: Effects on soil biochemical properties and microbial community. Applied Soil Ecology. 84, 1158 – 165.

Terán Rodríguez, A., 1998. Determinación de plaguicidas carbámicos y sus productos de degradación en el medioambiente. Tesis Doctoral. Universidad de Sevilla.

Thomson, J.J., 2005. Conduction of electricity through gases, Watchmaker Publishing, Inglaterra.

Thomson, J.J., 1907. The corpuscular theory of matter, A. Constable, Inglaterra.

Thomson, J.J., 1903. The discharge of electricity through gases, C. Scribner's sons, Inglaterra.

Thomson, J.J., 1923. The electron in chemistry y recollections and reflections, The Franklin Institute, Inglaterra.

Tolkowsky, S., 1938. Hesperides: a history of the culture and use of citrus fruits. John Bales, Son & Curnow, 371.

Tranchant, J., 1972. Manual Práctico de Cromatografía en Fase Gaseosa., Toray-Máson., España.

Trigo, C., 2010. Evaluación de formulaciones basadas en minerales de la arcilla para aumentar la eficacia y reducir la contaminación de aguas superficiales y subterráneas por herbicidas utilizados en el olivar. Tesis doctoral. Universidad de Sevilla.

UCCE, Agriculture and Natural Resources, University of California, <http://www.ipm.ucdavis.edu/QT/lesstoxicinsecticidescard.html> Version 24/05/13

United States. Food and Drug Administration, 1999. Pesticide Analytical Manual. Vol I., FDA, USA,

Varian, INC., 2000. CP-3800 GC y Saturn 2000 Ms/Ms, Operator's Manuals, USA,

Venkata Mohana, S.; Sirishab, K.; Chandrasekhara Raoa, N.; Sarmaa, P.N.; Jayarama Reddyb, S., 2004. Degradation of chlorpyrifos contaminated soil by bioslurry reactor operated in sequencing batch mode: bioprocess monitoring. Journal of Hazardous Materials, B116, 39–48.

Webber, J.H.; Reuther W.; Lawton, H.W. 1967. History and development of the citrus industry. Reuther, W., Webber, H.J. and Batchelor, L.D. (eds), The citrus Industry. University of California Press, Riverside. 1-39.

Willard, H. H.; Merritt, L. L. y Dean, J. A., 1974. Instrumental Methods of Analysis., D. Van Nostrand., USA.

Williams, A., 2000. EURACHEM / CITAC Guide CG 4, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement (QUAM:2000.1), S. L. R. Ellison (LGC, UK), M. Rosslein (EMPA, Switzerland) y A. Williams (UK).

Williams, A., 2012. EURACHEM / CITAC Guide CG 4, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement (QUAM:2012.P1), S. L. R. Ellison (LGC, UK) y A. Williams (UK).

Womac, A. R.; Mulrooney, J. E.; Scott, W. P.; Williford, J. R., 1994. Influence of oil droplet size on the transfer of bifenthrin from cotton to tobacco budworm. *Pesticide Science*, 40, 77–83.

World Health Organization, 2011. The use of DDT in malaria vector control. WHO position statement, 2011 WHO reference number: WHO/HTM/GMP/2011

Xiaoqiang, C.; Hua, F.; Xuedong, P.; Xiao, W.; Min, S.; Bo, F.; Yunlong, Y., 2008. Degradation of chlorpyrifos alone and in combination with chlorothalonil and their effects on soil microbial populations. *Journal of Environmental Sciences*, 20, 464–469.

Zhang, X.; Shen, Y.; Yu, X.; Liu, X., 2012. Dissipation of chlorpyrifos and residue analysis in rice, soil and water under paddy field conditions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 78, 276–280.

#### **Recursos bibliográficos on-line:**

Base de datos on-line de la Organización de las Naciones Unidas para la alimentación y la agricultura FAOSTAT. Versión de 29 de mayo de 2014.

<<http://faostat.fao.org/DesktopDefault.aspx?PageID=567&lang=es#ancor>>

Base de datos pesticidas. Versiones de 29 de mayo de 2014.

<http://www.pesticideinfo.org>

<http://www.terralia.com>

<http://www.ftm.una.ac.cr/plaguicidasdecentroamerica>

[http://ec.europa.eu/sanco\\_pesticides/public/index.cfm?event=commodity.selection](http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm?event=commodity.selection)

Departamento de Edafología y Química Agrícola, Universidad de Granada. España, Unidad docente e investigadora de la Facultad de Ciencias, versión del 29/05/2014

<http://edafologia.ugr.es/conta/tema13/clasif.htm>

Diagnostico situacional del uso de DDT y el control de la malaria". Informe regional para México y Centroamérica, Instituto de salud ambiente y trabajo de México (ISAT), 2001, versión del 29/05/2014, [http://www.cec.org/storage/44/3646\\_infregddtb\\_es\\_en.pdf](http://www.cec.org/storage/44/3646_infregddtb_es_en.pdf)

Gestión integrada de plagas de cítricos. Instituto Valenciano de Investigaciones Agrarias, versión del 29/05/2014, <http://gipcitricos.ivia.es/fenazaquin.html>

Los plaguicidas, en cuanto contaminantes del agua, STEPHENSON, G.R. y SOLOMON, K.R, 1993, versión del 29/05/2014. <http://www.fao.org/docrep/W2598S/w2598s06.htm>,

Página web de la Convención de Estocolmo del 2001 sobre Contaminantes orgánicos persistentes (COP), Versión del 29/05/2014, <http://chm.pops.int/Home/tabid/2121/mctl/ViewDetails/EventModID/871/EventID/230/xmid/6921/Default.aspx>

Página web de la empresa Sygenta, versión del 20/12/2013. [www.syngenta.com/country/es/sp/cultivos/.../icm\\_lrms\\_huerta.pdf](http://www.syngenta.com/country/es/sp/cultivos/.../icm_lrms_huerta.pdf)

Página web de los premios Nobel, versión del 29/05/2014. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1906/thomson-bio.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1906/thomson-bio.html)

Páginas comerciales de productos químicos, versiones de 29 de mayo de 2014. <http://www.dj-chem.com/product/>  
<http://www.sigmaaldrich.com/spain.html>  
<http://www.analytical-standards.com/>  
<http://www.panreac.es/>

Vademécum on-line, versión del 29/05/2014. [http://www.infoagro.com/agrovademecum/fito\\_m.asp?nreg=11527](http://www.infoagro.com/agrovademecum/fito_m.asp?nreg=11527)



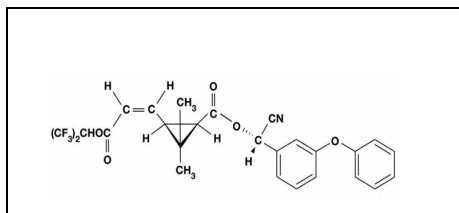
## **ANEXOS**



## ANEXO 1. Lista de plaguicidas objeto del presente trabajo.

### ACRINATRINA

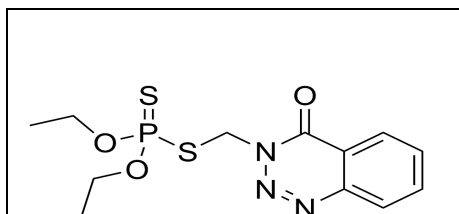
Familia: Piretroide organofluorado, insecticida y acaricida.



Nº CAS: 101007-06-1  
 Fórmula: C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>F<sub>6</sub>NO<sub>5</sub>  
 Peso Molecular: 541,40  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,20

### AZINFOS ETILO

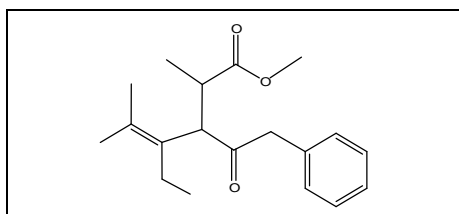
Familia: Benzotriazina organofosforada, insecticida y acaricida.



Nº CAS: 2642-71-9  
 Fórmula: C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>PS<sub>2</sub>  
 Peso Molecular: 345,38  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,020

### BENALAXIL

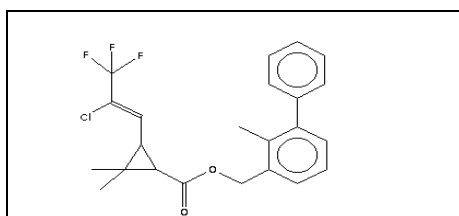
Familia: Fenilamida, fungicida.



Nº CAS: 71626-11-4  
 Fórmula: C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>  
 Peso Molecular: 325,00  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,050

### BIFENTRINA

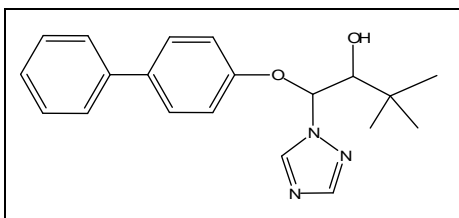
Familia: Piretroide organoclorado y organofluorado, insecticida y acaricida.



Nº CAS: 82657-04-3  
 Fórmula: C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>ClF<sub>3</sub>O<sub>2</sub>  
 Peso Molecular: 422,88  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,10

## BITERTANOL

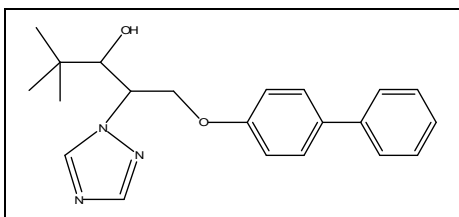
Familia: Triazol, fungicida.



Nº CAS: 55179-31-2  
 Fórmula: C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>  
 Peso Molecular: 337,00  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,050

## BROMOFOS (BROMOFOS ETILO)

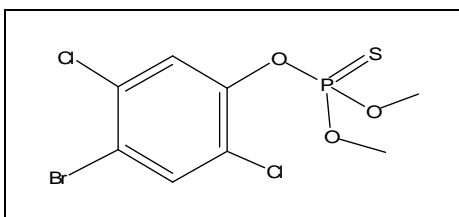
Familia: Organofosforado organoclorado organobromado, insecticida y acaricida



Nº CAS: 4824-78-6  
 Fórmula: C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>BrCl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PS  
 Peso Molecular: 394,05  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,050

## BROMOFOS METILO

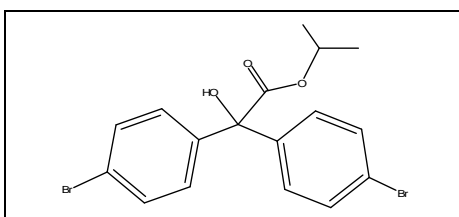
Familia: Organofosforado organoclorado organobromado, insecticida y acaricida



Nº CAS: 2104-96-3  
 Fórmula: C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>BrCl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PS  
 Peso Molecular: 366,00  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,010

## BROMOPROPILATO

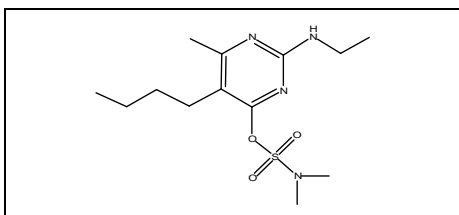
Familia: Organobromado, acaricida.



Nº CAS: 18181-80-1  
 Fórmula: C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Peso Molecular: 428,10  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,010

## BUPIRIMATO

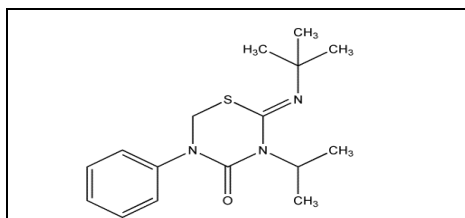
Familia: Pirimidina, fungicida.



Nº CAS: 41483-43-6  
 Fórmula: C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>S  
 Peso Molecular: 316,00  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,050

## BUPROFEZINA

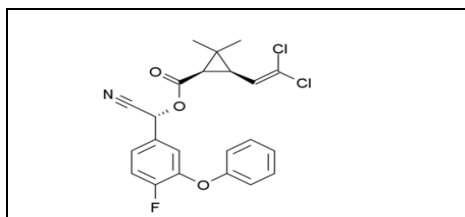
Familia: Tiadiazinona, Insecticida y acaricida.



Nº CAS: 69327-76-0  
 Fórmula: C<sub>16</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>OS  
 Peso Molecular: 305,50  
 LMR Naranja (mg/kg): 1,00

## CIFLUTRINA

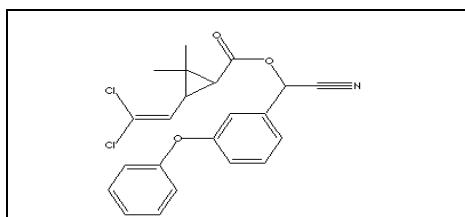
Familia: Piretroide organoclorado organofluorado, insecticida.



Nº CAS: 68359-37-5  
 Fórmula: C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>Cl<sub>2</sub>FNO<sub>3</sub>  
 Peso Molecular: 434,29  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,020

## CIPERMETRINA

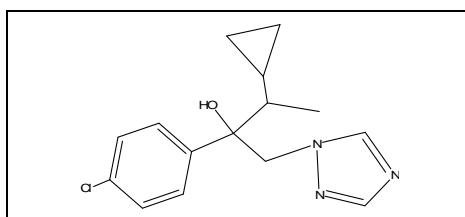
Familia: Piretroide organoclorado, insecticida y acaricida.



Nº CAS: 52315-07-8  
 Fórmula: C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>  
 Peso Molecular: 416,30  
 LMR Naranja (mg/kg): 2,00

## CIPROCONAZOL

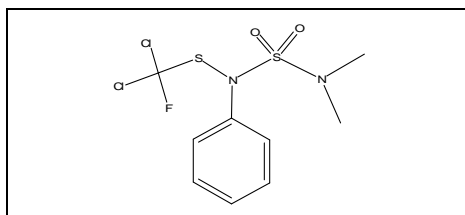
Familia: Triazol organoclorado, fungicida.



Nº CAS: 94361-06-5  
 Fórmula: C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>O  
 Peso Molecular: 291,80  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,050

## CLORDANO CIS

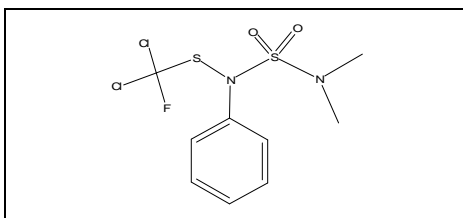
Familia: Indano, plaguicida organoclorado



Nº CAS: 57-74-9  
 Fórmula: C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>  
 Peso Molecular: 409,78  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,010\*

## CLORDANO TRANS

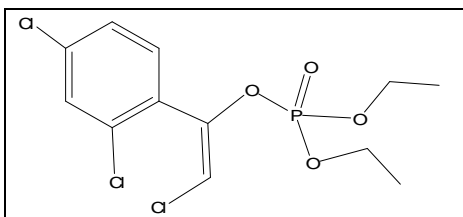
Familia: Indano, plaguicida organoclorado



Nº CAS: 57-74-9  
 Fórmula: C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>  
 Peso Molecular: 409,78  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,010\*

## CLORFENVINFOS

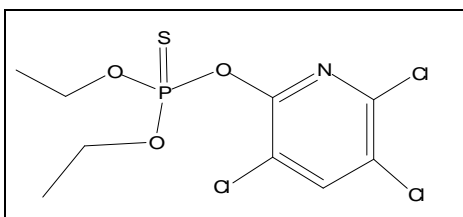
Familia: Organoclorado organofosforado, insecticida.



Nº CAS: 470-90-6  
 Fórmula: C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>4</sub>P  
 Peso Molecular: 359,60  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,020

## CLORPIRIFOS (CLORPIRIFOS ETILO)

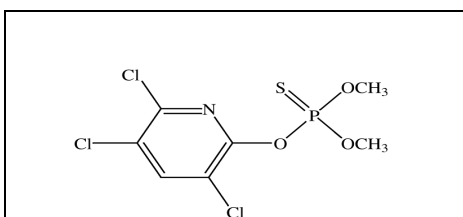
Familia: Piridina organofosforada organoclorada, insecticida.



Nº CAS: 2921-88-2  
 Fórmula: C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>PS  
 Peso Molecular: 350,60  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,30

## CLORPIRIFOS METILO

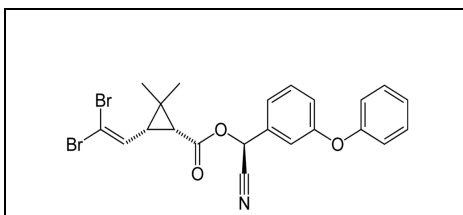
Familia: Piridina organofosforada organoclorada, insecticida.



Nº CAS: 29232-93-7  
 Fórmula: C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>Cl<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>PS  
 Peso Molecular: 322,50  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,50

## DELTAMETRINA

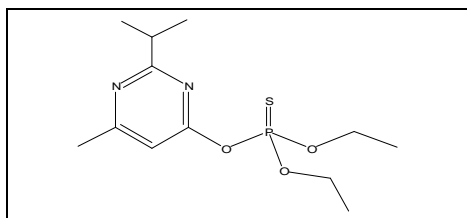
Familia: Piretroide organobromado, insecticida y acaricida.



Nº CAS: 52918-63-5  
 Fórmula: C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>Br<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>  
 Peso Molecular: 505,21  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,050

## DIAZINON

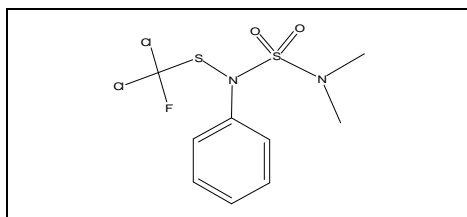
Familia: Pirimidina organofosforada, insecticida.



Nº CAS: 333-41-5  
 Fórmula: C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PS  
 Peso Molecular: 304,35  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,010

## DICLOFLUANIDA

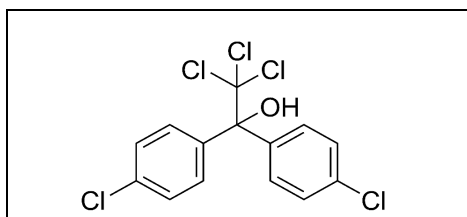
Familia: Sulfamida organoclorada organofluorada, fungicida y acaricida.



Nº CAS: 1085-98-9  
 Fórmula: C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>2</sub>FN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>  
 Peso Molecular: 333,23  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,010

## DICOFOL

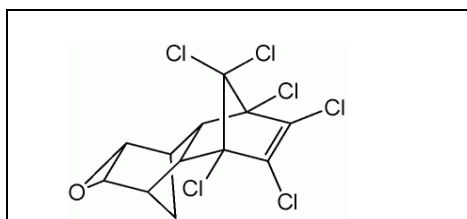
Familia: Organoclorado, insecticida y acaricida,



Nº CAS: 115-32-2  
 Fórmula: C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>5</sub>O  
 Peso Molecular: 370,51  
 LMR Naranja (mg/kg): 2,00

## DIELDRIN

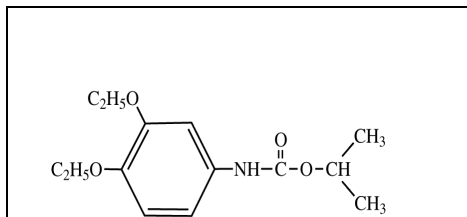
Familia: Organoclorado, insecticida.



Nº CAS: 60-57-1  
 Fórmula: C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>6</sub>O  
 Peso Molecular: 390,91  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,010

## DIETOFENCARB

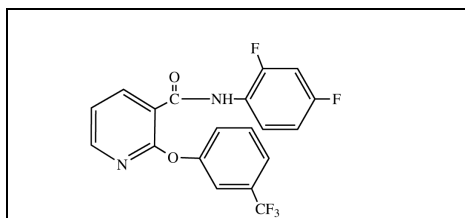
Familia: Carbamato, fungicida.



Nº CAS: 87130-20-9  
 Fórmula: C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>  
 Peso Molecular: 267,30  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,050

## DIFLUFENICAN

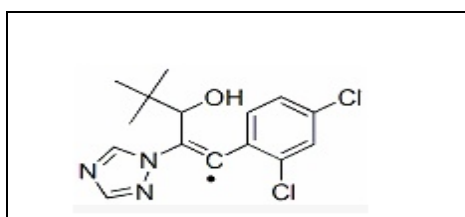
Familia: Piridina organofluorada, herbicida.



Nº CAS: 83164-33-4  
 Fórmula: C<sub>19</sub>H<sub>11</sub>F<sub>5</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>  
 Peso Molecular: 394,30  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,050

## DINICONAZOL

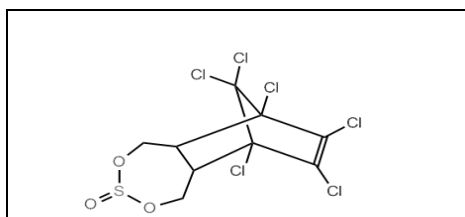
Familia: Triazol organoclorado, fungicida.



Nº CAS: 83657-24-3  
 Fórmula: C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O  
 Peso Molecular: 325,90  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,050

## ENDOSULFAN ALFA

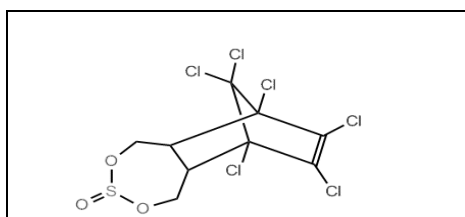
Familia: Organoclorado, insecticida y acaricida.



Nº CAS: 95-99-98  
 Fórmula: C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>3</sub>S  
 Peso Molecular: 406,93  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,050

## ENDOSULFAN BETA

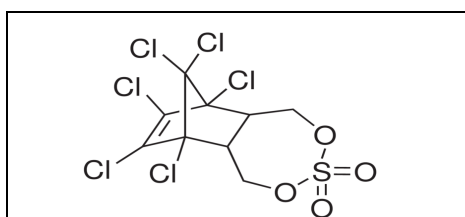
Familia: Organoclorado, insecticida y acaricida.



Nº CAS: 95-99-98  
 Fórmula: C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>3</sub>S  
 Peso Molecular: 406,93  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,050

## ENDOSULFAN SULFATO

Familia: Principal producto de la oxidación química y uno de los metabolitos de la oxidación biológica del endosulfan

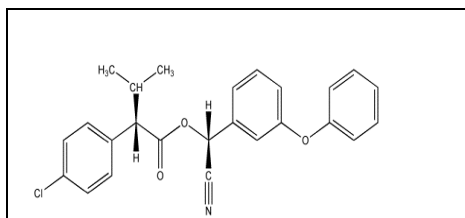


Nº CAS: 1031-07-8  
 Fórmula: C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S  
 Peso Molecular: 422,93  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,050



## ESFENVALERATO

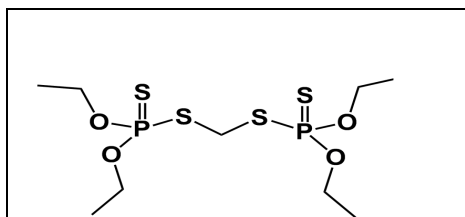
Familia: Piretroide organoclorado, insecticida.



Nº CAS: 66230-04-4  
 Fórmula: C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>ClNO<sub>3</sub>  
 Peso Molecular: 419,91  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,020

## ETION

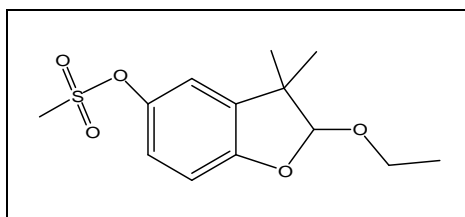
Familia: Ditiono organofosforado, insecticida.



Nº CAS: 563-12-2  
 Fórmula: C<sub>9</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>4</sub>  
 Peso Molecular: 334,48  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,010

## ETOFUMESATO

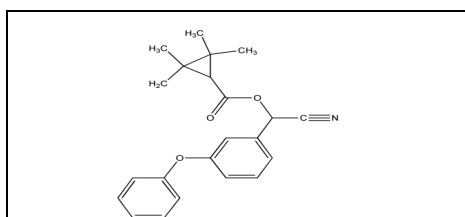
Familia: Sulfonato, herbicida.



Nº CAS: 26225-79-6  
 Fórmula: C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>S  
 Peso Molecular: 286,34  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,050

## FEMPROPATRIN

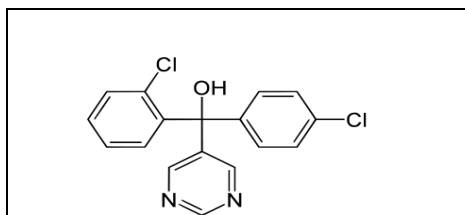
Familia: Piretroide, insecticida y acaricida.



Nº CAS: 39515-41-8  
 Fórmula: C<sub>22</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub>  
 Peso Molecular: 349,40  
 LMR Naranja (mg/kg): 2,00

## FENARIMOL

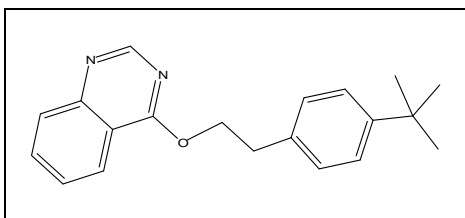
Familia: Pirimidina organoclorada, fungicida.



Nº CAS: 60168-88-9  
 Fórmula: C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O  
 Peso Molecular: 306,90  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,020

## FENAZAQUINA

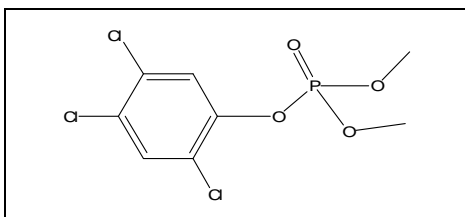
Familia: Quinazolina, acaricida.



Nº CAS: 120928-09-8  
 Fórmula: C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O  
 Peso Molecular: 306,40  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,50

## FENCLORFOS

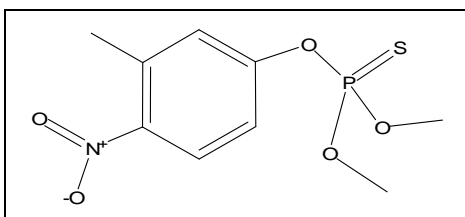
Familia: Organofosforado organoclorado, insecticida.



Nº CAS: 299-84-3  
 Fórmula: C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>3</sub>PS  
 Peso Molecular: 321,55  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,010

## FENITROTION

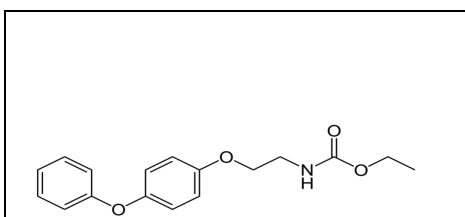
Familia: Organofosforado, insecticida.



Nº CAS: 122-14-5  
 Fórmula: C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>5</sub>PS  
 Peso Molecular: 277,20  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,010

## FENOXICARB

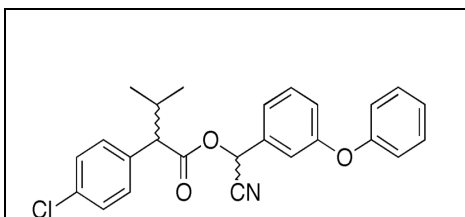
Familia: Carbamato, insecticida.



Nº CAS: 9127-80-3  
 Fórmula: C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>  
 Peso Molecular: 301,34  
 LMR Naranja (mg/kg): 2,00

## FENVALERATO

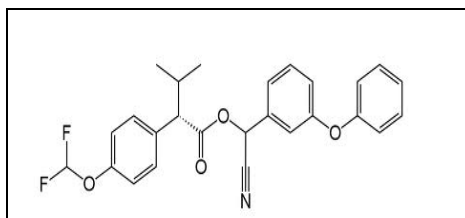
Familia: Piretroide organoclorado, insecticida. Mezcla de cuatro isómeros.



Nº CAS: 51630-58-1  
 Fórmula: C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>ClNO<sub>3</sub>  
 Peso Molecular: 419,92  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,020

## FLUCITRINATO

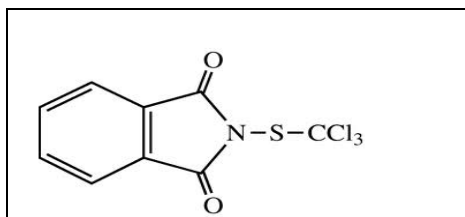
Familia: Piretroide organofluorado, insecticida.



Nº CAS: 70124-77-5  
 Fórmula: C<sub>26</sub>H<sub>23</sub>F<sub>2</sub>NO<sub>4</sub>  
 Peso Molecular: 451,40  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,050

## FOLPET

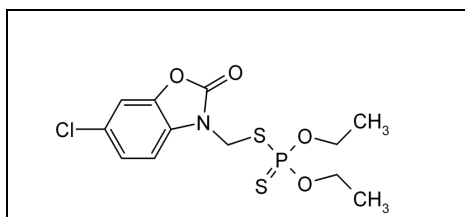
Familia: Ftalimida organoclorada, fungicida.



Nº CAS: 133-07-3  
 Fórmula: C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>S  
 Peso Molecular: 293,35  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,020

## FOSALON

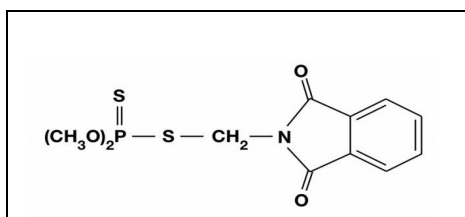
Familia: Organofosforado, insecticida.



Nº CAS: 2310-17-0  
 Fórmula: C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>ClNO<sub>4</sub>PS<sub>2</sub>  
 Peso Molecular: 367,81  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,050

## FOSMET

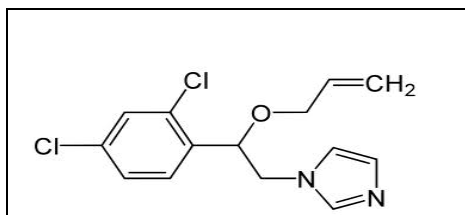
Familia: Ftalimida organofosforada, insecticida.



Nº CAS: 732-11-6  
 Fórmula: C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>NO<sub>4</sub>PS<sub>2</sub>  
 Peso Molecular: 317,33  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,20

## IMAZALIL

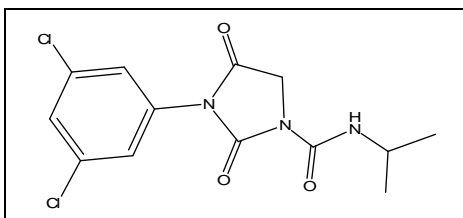
Familia: Imidazol organoclorado, fungicida postcosecha.



Nº CAS: 35554-44-0  
 Fórmula: C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O  
 Peso Molecular: 297,20  
 LMR Naranja (mg/kg): 5,00

## IPRODIONA

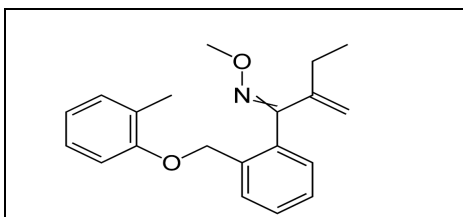
Familia: Dicarboximida organoclorada, fungicida.



Nº CAS: 36734-19-7  
 Fórmula: C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>  
 Peso Molecular: 330,20  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,020

## KRESOXIM METILO

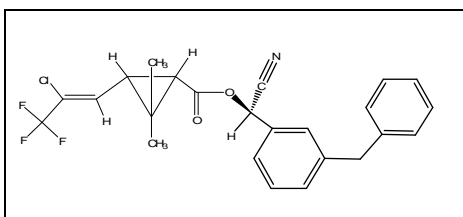
Familia: Estrobirulina, fungicida.



Nº CAS: 143390-89-0  
 Fórmula: C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub>  
 Peso Molecular: 313,00  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,010

## LAMBDA-CIHALOTRINA

Familia: Piretroide organofluorado mezcla isomérica(\*), insecticida.

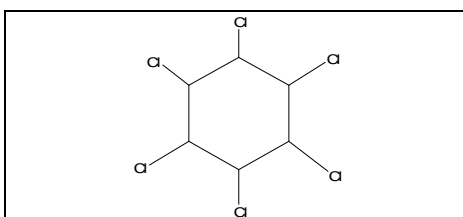


Nº CAS: 91465-08-6  
 Fórmula: C<sub>23</sub>H<sub>19</sub>ClF<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>  
 Peso Molecular: 449,85  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,20

(\*) Se dibuja el (S)-alcohol (Z)-(1R)-cis-ácido

## LINDANO

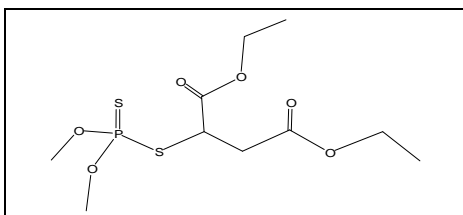
Familia: Organoclorado, insecticida.



Nº CAS: 58-89-9  
 Fórmula: C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>  
 Peso Molecular: 290,83  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,010

## MALATION

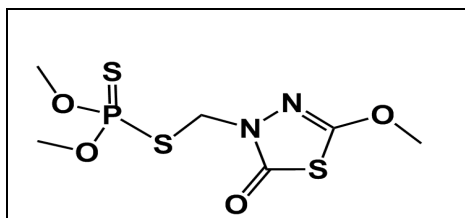
Familia: Ditiofosfato, insecticida.



Nº CAS: 121-75-5  
 Fórmula: C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>PS<sub>2</sub>  
 Peso Molecular: 330,36  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,020

## METIDATION

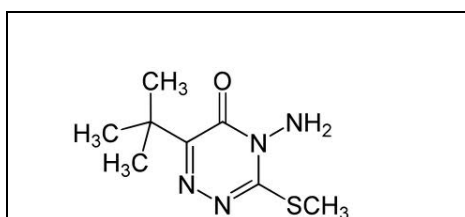
Familia: Triadiazol organofosforado, insecticida.



Nº CAS: 950-37-8  
 Fórmula: C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>PS<sub>3</sub>  
 Peso Molecular: 302,33  
 LMR Naranja (mg/kg): 5,00

## METRIBUCINA

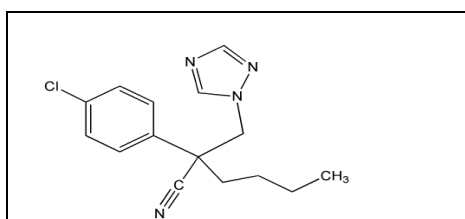
Familia: Triazina, herbicida.



Nº CAS: 21087-64-9  
 Fórmula: C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>OS  
 Peso Molecular: 214,29  
 LMR Naranja (mg/kg): 1,00

## MICLOBUTANIL

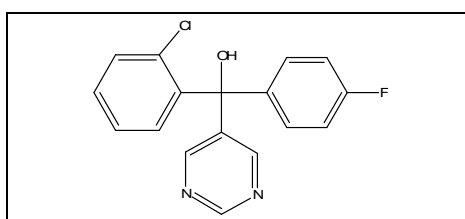
Familia: Triazol organoclorado, fungicida.



Nº CAS: 88671-89-0  
 Fórmula: C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>ClN<sub>4</sub>  
 Peso Molecular: 288,78  
 LMR Naranja (mg/kg): 3,00

## NUARIMOL

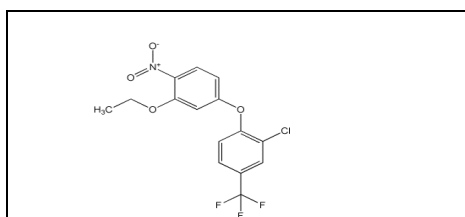
Familia: Pirimidina organoclorado organofluorado, fungicida.



Nº CAS: 63284-71-9  
 Fórmula: C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>ClF<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O  
 Peso Molecular: 314,74  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,01

## OXIFLUORFEN

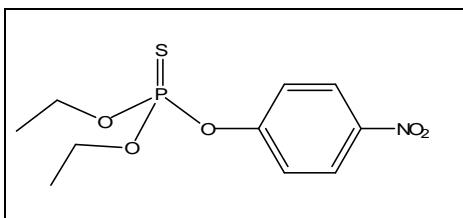
Familia: Organofluorado organoclorado, herbicida.



Nº CAS: 42874-03-3  
 Fórmula: C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>ClF<sub>3</sub>NO<sub>4</sub>  
 Peso Molecular: 361,70  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,050

### PARATION (PARATION ETILO)

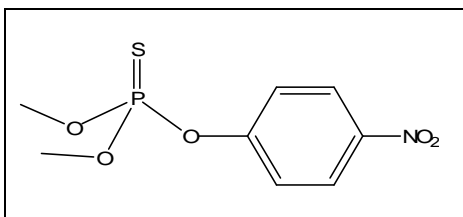
Familia: Organofosforado, insecticida.



Nº CAS: 56-38-2  
 Fórmula: C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>NO<sub>5</sub>PS  
 Peso Molecular: 291,27  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,050

### PARATION METILO

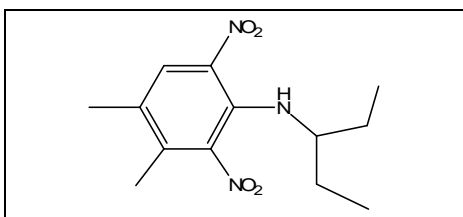
Familia: Organofosforado, insecticida.



Nº CAS: 298-00-0  
 Fórmula: C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>NO<sub>5</sub>PS  
 Peso Molecular: 263,27  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,020

### PENDIMENTALINA

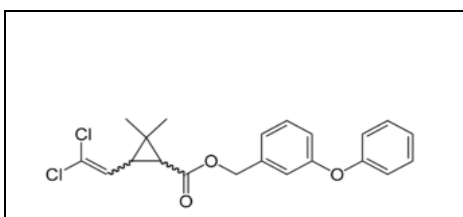
Familia: Dinitroanilina, herbicida.



Nº CAS: 40487-42-1  
 Fórmula: C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>  
 Peso Molecular: 281,31  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,050

### PERMETRINA

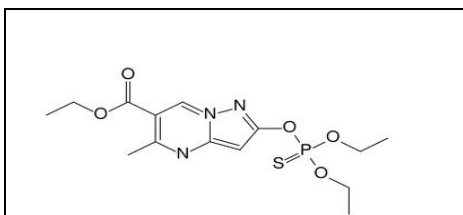
Familia: Piretroide organoclorado, insecticida y acaricida.



Nº CAS: 52645-53-1  
 Fórmula: C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Peso Molecular: 391,28  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,050

### PIRAZOFOS

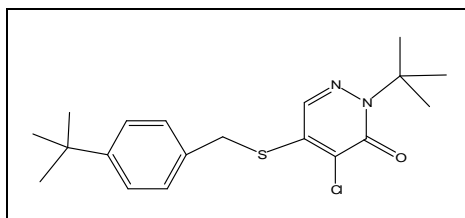
Familia: Organofosforado, fungicida.



Nº CAS: 13457-18-6  
 Fórmula: C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>PS  
 Peso Molecular: 373,36  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,050

## PIRIDABEN

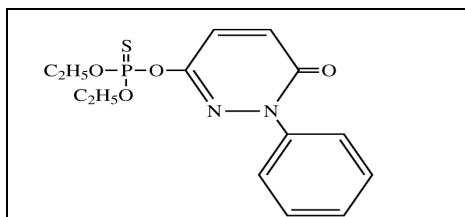
Familia: Piridazinona organoclorada, acaricida e insecticida.



Nº CAS: 96489-71-3  
 Fórmula: C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S  
 Peso Molecular: 364,90  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,50

## PIRIDAFENTION

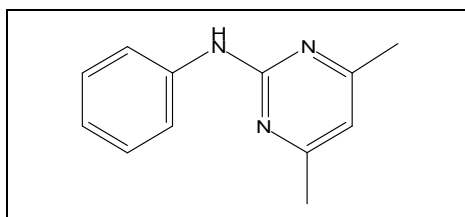
Familia: Piridazinona organofosforada, acaricida e insecticida.



Nº CAS: 119-12-0  
 Fórmula: C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>PS  
 Peso Molecular: 340,33  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,010

## PIRIMETANIL

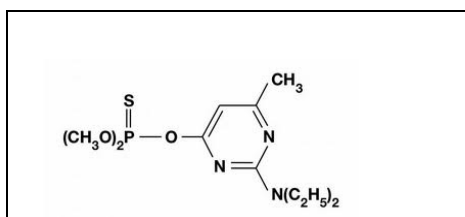
Familia: Piridina, fungicida postcosecha



Nº CAS: 53112-28-0  
 Fórmula: C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>  
 Peso Molecular: 199,30  
 LMR Naranja (mg/kg): 10,00

## PIRIMIFOS METIL

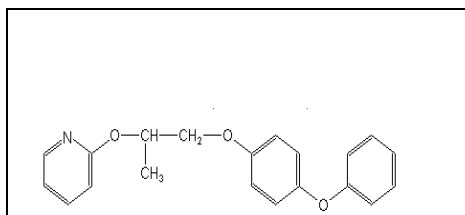
Familia: Pirimidina organofosforada, insecticida y acaricida.



Nº CAS: 29232-93-7  
 Fórmula: C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>PS  
 Peso Molecular: 305,30  
 LMR Naranja (mg/kg): 1,00

## PIRIPROXIFEN

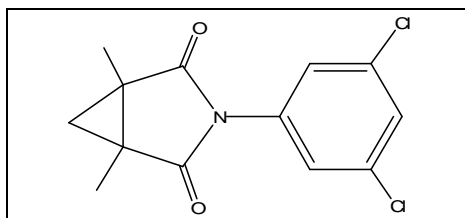
Familia: Piridina, insecticida.



Nº CAS: 95737-68-1  
 Fórmula: C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>3</sub>  
 Peso Molecular: 321,37  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,60

### PROCIMIDONA

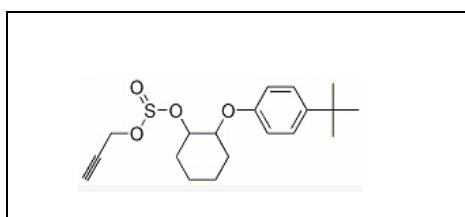
Familia: Dicarboximida organoclorada, fungicida.



Nº CAS: 32809-16-8  
 Fórmula:  $C_{13}H_{11}Cl_2NO_2$   
 Peso Molecular: 284,10  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,020

### PROPARGITA

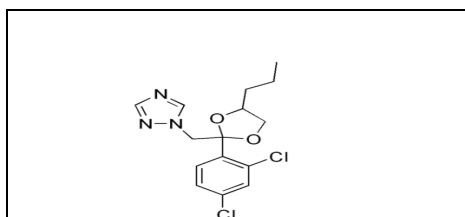
Familia: Sulfito, acaricida.



Nº CAS: 2312-35-8  
 Fórmula:  $C_{19}H_{26}O_4S$   
 Peso Molecular: 350,50  
 LMR Naranja (mg/kg): 3,00

### PROPICONAZOL

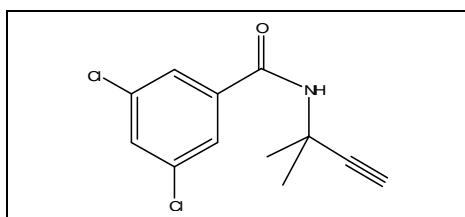
Familia: Triazol, fungicida.



Nº CAS: 60207-90-1  
 Fórmula:  $C_{15}H_{17}Cl_2N_3O_2$   
 Peso Molecular: 342,22  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,050

### PROPIZAMIDA

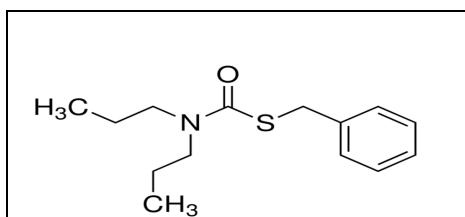
Familia: Benzamida organoclorada, herbicida.



Nº CAS: 23950-58-5  
 Fórmula:  $C_{12}H_{11}Cl_2NO$   
 Peso Molecular: 256,13  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,020

### PROSULFOCARB

Familia: Tiocarbamato, herbicida.

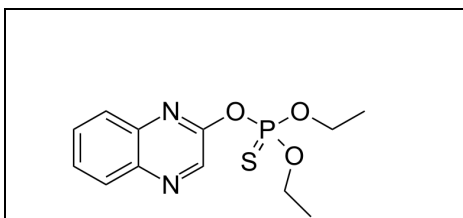


Nº CAS: 52888-80-9  
 Fórmula:  $C_{14}H_{21}NOS$   
 Peso Molecular: 251,39  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,050



## QUINALFOS

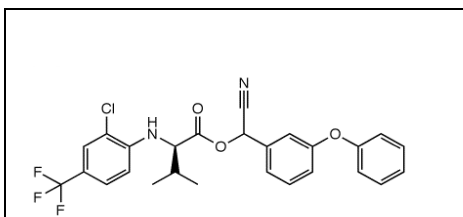
Familia: Pirazina organofosforada, insecticida y acaricida.



Nº CAS: 13593-03-8  
 Fórmula: C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>PS  
 Peso Molecular: 298,30  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,050

## TAU FLUVALINATO

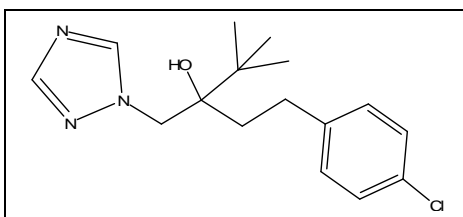
Familia: Piretroide organoclorado organofluorado, insecticida y acaricida.



Nº CAS: 102851-06-9  
 Fórmula: C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>ClF<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 Peso Molecular: 502,91  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,10

## TEBUCONAZOL

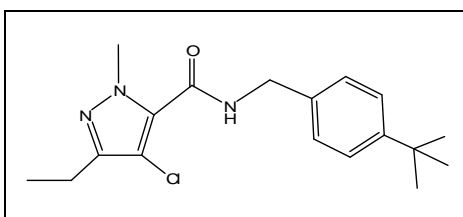
Familia: Triazol, funguicida.



Nº CAS: 107534-96-3  
 Fórmula: C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>ClN<sub>3</sub>O  
 Peso Molecular: 387,82  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,90

## TEBUFENPIRAD

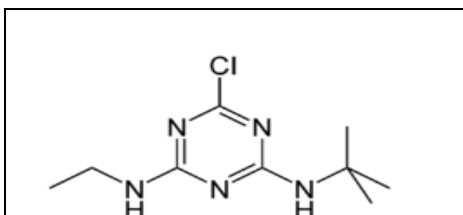
Familia: Pirazol organoclorado, acaricida.



Nº CAS: 119168-77-3  
 Fórmula: C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>ClN<sub>3</sub>O  
 Peso Molecular: 333,86  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,50

## TERBUTILACINA

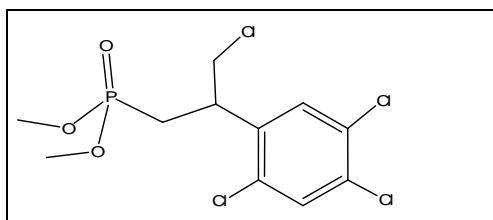
Familia: Triazina organoclorada, herbicida.



Nº CAS: 5915-41-3  
 Fórmula: C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>ClN<sub>5</sub>  
 Peso Molecular: 229,71  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,10

## TETRACLORVINFOS

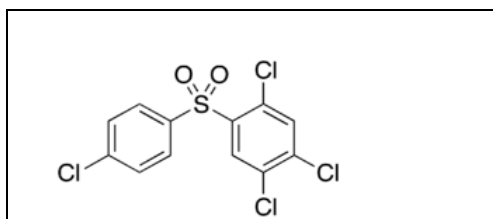
Familia: Organoclorado organofosforado, insecticida y acaricida.



Nº CAS: 22248-79-9  
 Fórmula: C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>4</sub>P  
 Peso Molecular: 365,96  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,010

## TETRADIFON

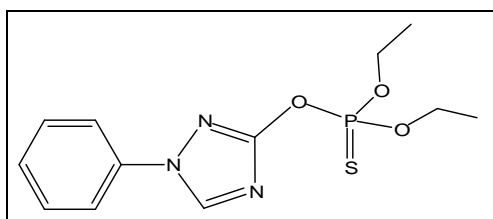
Familia: Sulfona organoclorada, acaricida.



Nº CAS: 116-29-0  
 Fórmula: C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>2</sub>S  
 Peso Molecular: 365,06  
 LMR Naranja (mg/kg): 2,00

## TRIAZOFOS

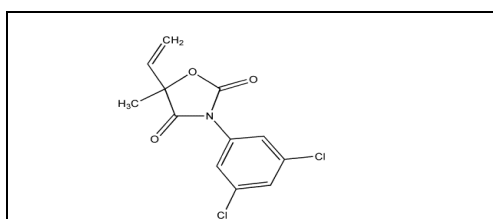
Familia: Triazol organofosforado, insecticida.



Nº CAS: 24017-47-8  
 Fórmula: C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>P  
 Peso Molecular: 313,30  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,010

## VINCLOZOLINA

Familia: Organoclorado, fungicida.

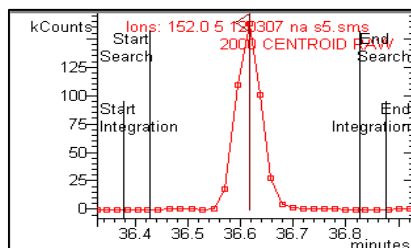


Nº CAS: 50471-44-8  
 Fórmula: C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>  
 Peso Molecular: 286,10  
 LMR Naranja (mg/kg): 0,050

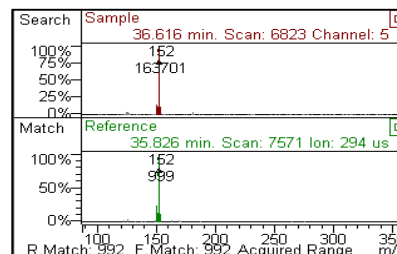
## ANEXO 2. Validación, resultados individuales.

### ACRINATRINA

#### Cromatograma tipo



#### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
RECTA 1 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
18.755	37.833	113.677	236.470	488.286	0,99983	12,93%	2429490	-6497,3
RECTA 2 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
14.010	26.292	96.704		394.538	0,999	21,7%	1979200	-7038,9
RECTA 3 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
18.671	36.062	87.952		380.798	0,99976	3,26%	1854423	-166,9
RECTA 4 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
18.274	35.905	92.231	198.230	386.934	0,99961	4,55%	1953287	-1643,6
RECTA 5 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
23.240	40.915	101.358	237.471	428.570	0,99576	7,08%	2177519	613,6

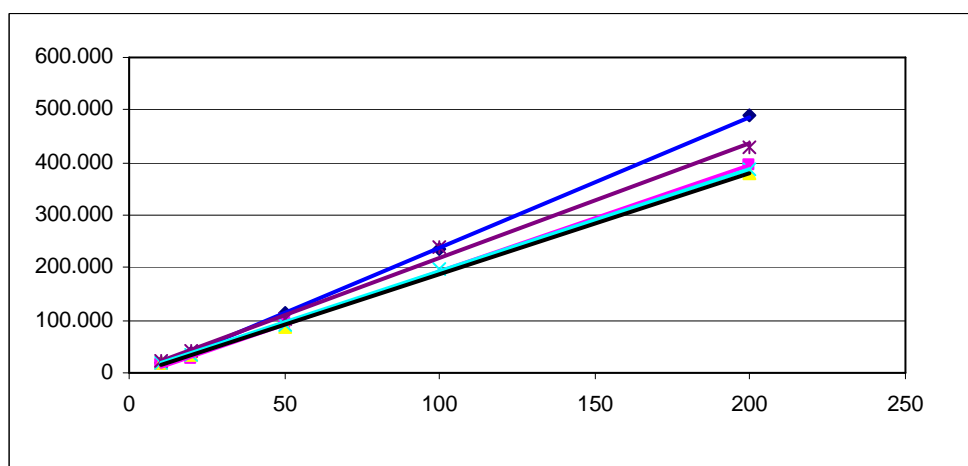
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,010	0,012	0,013	0,012	0,012	0,011	117,9	8,85

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,156	0,195	0,200	0,209	0,197	0,222	99,3	11,29

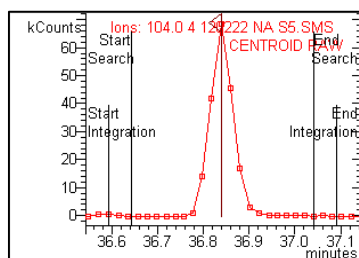
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
27,2
RECUPERACION (%)
99,3
REPRODUCIBILIDAD (%)
11,3
LDC (mg/kg)
0,010

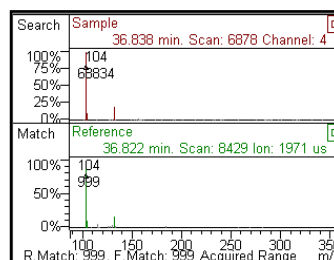


## AZINFOS ETILO

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



## LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)				
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012					r2	RSD	m	b	
10	20	50	100	200					
9.340	16.772	49.113	106.331	234.436	0,99760	12,90%	1079260	-2162,3	
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012					r2	RSD	m	b	
10	20	50	100	200					
8.291	15.928	57.980		221.891	0,999	19,4%	1133958	-3631,8	
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012					r2	RSD	m	b	
10	20	50	100	200					
9.793	20.898	54.007		223.035	0,99998	5,68%	1118308	-1417,9	
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012					r2	RSD	m	b	
10	20	50	100	200					
8.732	17.313	42.191	106.805	197.728	0,99591	10,48%	981042	-1410,0	
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012					r2	RSD	m	b	
10	20	50	100	200					
9.602	17.339	45.981	99.539	195.167	0,99955	5,50%	957329	-344,6	

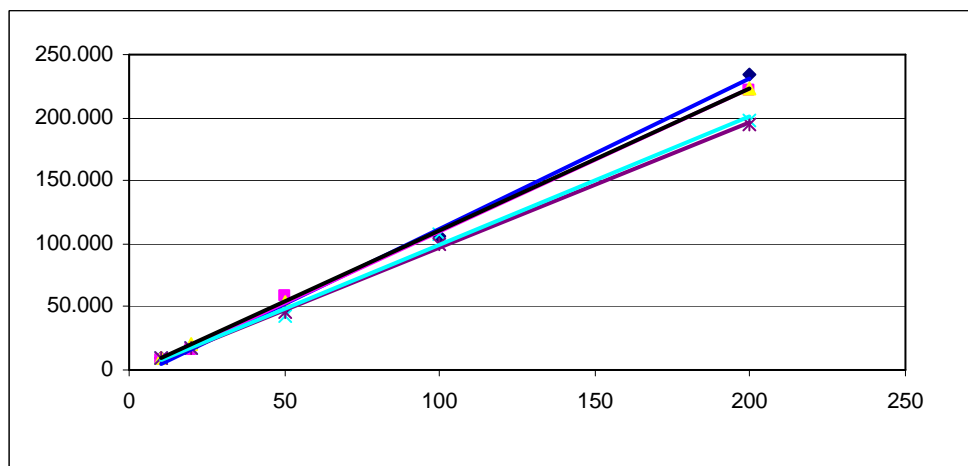
## RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb		
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD	
0,012	0,008	0,005	0,008	0,008	0,007	80,2	28,50	

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb		
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD	
0,129	0,113	0,118	0,113	0,131	0,101	58,9	9,53	

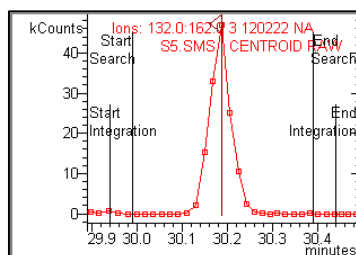
## RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
> 50
RECUPERACION (%)
58,9
REPRODUCIBILIDAD (%)
> 20
LDC (mg/kg)
no validado

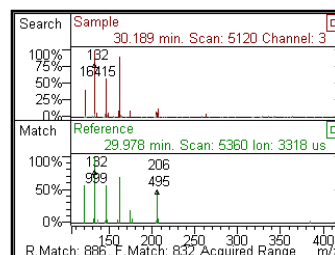


## BENALAXIL

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1 06/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
5.881	10.568	33.558	73.630	146.161	0,99955	14,60%	754802	-2106,3
<b>RECTA 2 08/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
6.209	10.182	31.815		118.485	0,999	8,7%	624067	-315,2
<b>RECTA 3 10/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
7.451	14.058	31.510		136.359	0,99936	5,69%	685727	629,5
<b>RECTA 4 29/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
5.615	12.101	29.900	67.013	122.977	0,997	7,7%	671471,8000	-1026,4600
<b>RECTA 5 01/03/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
6.820	13.726	34.251	69.631	125.191	0,997	4,3%	701329,6000	-41,5369

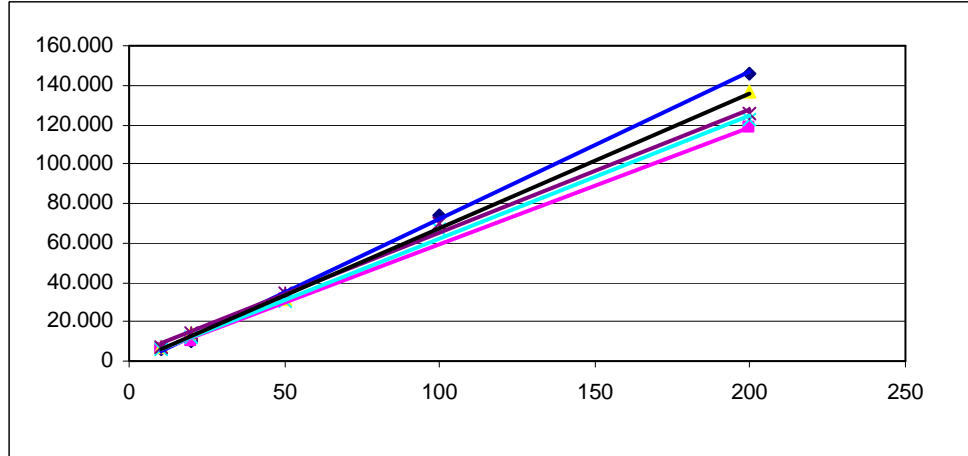
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,010	0,011	0,008	0,011	0,006	0,006	90,6	26,98

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,120	0,136	0,116	0,131	0,145	0,132	68,0	8,16

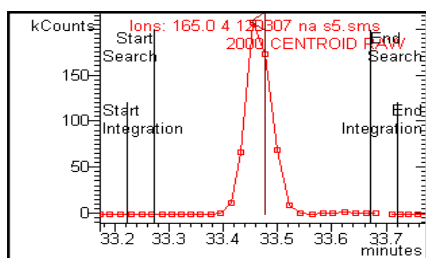
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
> 50
RECUPERACION (%)
68,0
REPRODUCIBILIDAD (%)
> 20
LDC (mg/kg)
no validado

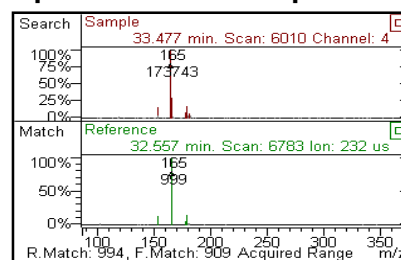


## BIFENTRINA

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



## LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
RECTA 1 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
27.098	53.624	147.886	327.679	671.933	0,99967	10,72%	3381024	-7676,6
RECTA 2 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
27.679	50.492	153.747		559.129	0,999	8,2%	3011556	-2999,0
RECTA 3 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
32.944	53.968	139.452		575.267	0,99988	6,73%	2842856	3548,9
RECTA 4 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
28.707	55.976	134.782	295.837	579.842	0,99953	3,26%	2972911	-1064,1
RECTA 5 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
34.511	61.718	137.712	281.224	554.274	0,99989	8,81%	2812540	6679,7

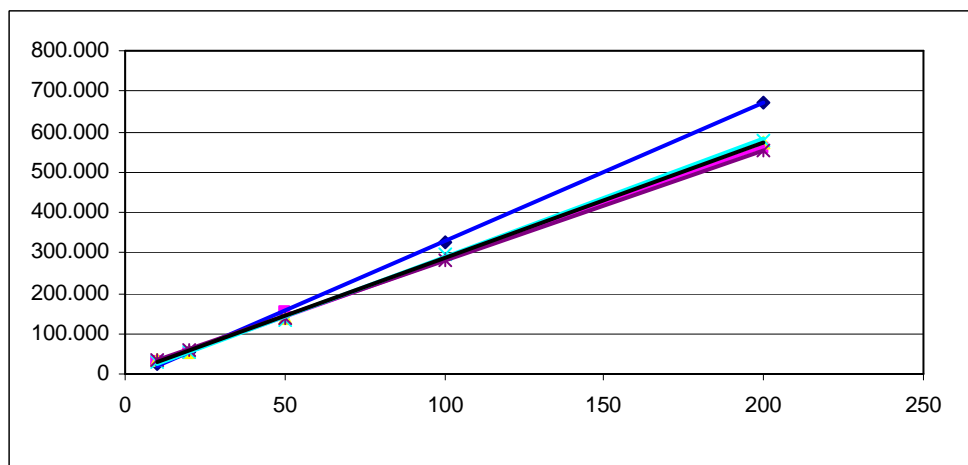
## RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,010	0,012	0,010	0,010	0,009	0,010	105,0	9,67

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,143	0,181	0,168	0,209	0,184	0,193	92,8	12,54

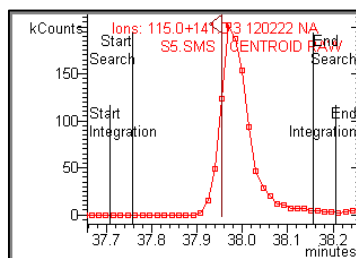
## RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
26,4
RECUPERACION (%)
92,8
REPRODUCIBILIDAD (%)
12,5
LDC (mg/kg)
0,010

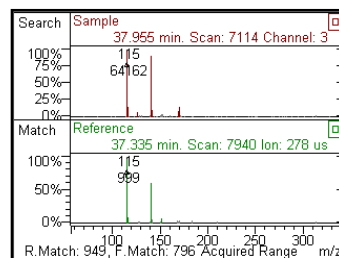


## BITERTANOL

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200	0,99907	17,02%	4011461	-13273,0
28.995	58.820	172.403	408.285	809.864				
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200	1,000	17,6%	3241623	-9940,6
24.172	46.863	155.091		649.445				
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200	0,99927	7,60%	3161863	-3998,8
28.076	58.613	141.583		653.650				
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200	0,999	10,1%	3622508,3	-6196,4000
31.729	60.295	160.331	365.859	750.048				
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200	1,000	5,8%	3740463,3	-4113,0700
34.002	68.702	170.378	375.777	754.680				

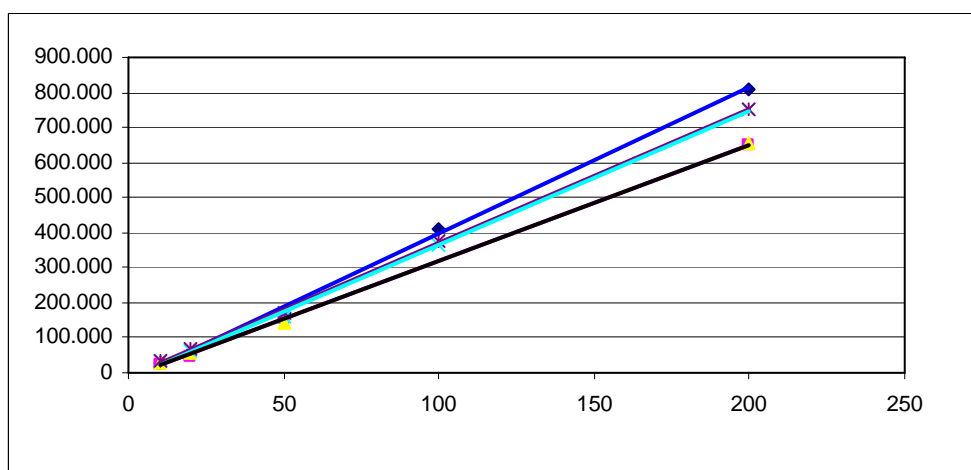
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,010	0,009	0,008	0,008	0,008	0,008	86,1	9,84

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,122	0,123	0,113	0,123	0,136	0,122	62,4	5,98

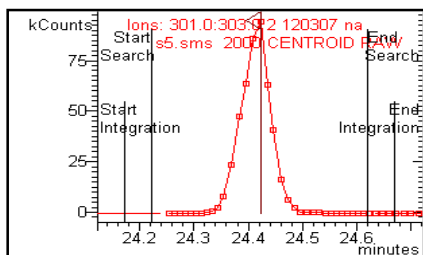
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
> 50
RECUPERACION (%)
62,4
REPRODUCIBILIDAD (%)
9,8
LDC (mg/kg)
no validado

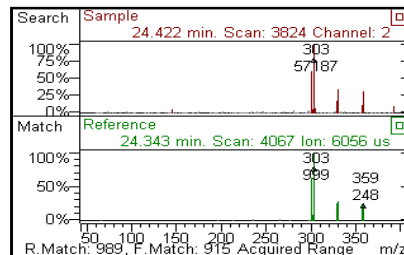


## BROMOFOS-ETILO

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA						DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012						r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200		0,99966	10,45%	1799720	-3784,4
14.893	29.187	86.295	182.402	361.801					
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012						r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200		0,99964	7,10%	1665855	-1316,9
15.882	29.165	86.137		334.429					
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012						r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200		0,99997	3,36%	1625854	1287,4
17.571	33.548	83.708		325.623					
<b>RECTA 4</b> 29/03/2012						r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200		0,99996	0,73%	1721391	-241,1
16.994	34.086	85.690	173.201	344.277					
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012						r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200		0,99898	6,93%	1613852	2852,6
19.129	34.563	82.364	170.714	321.906					

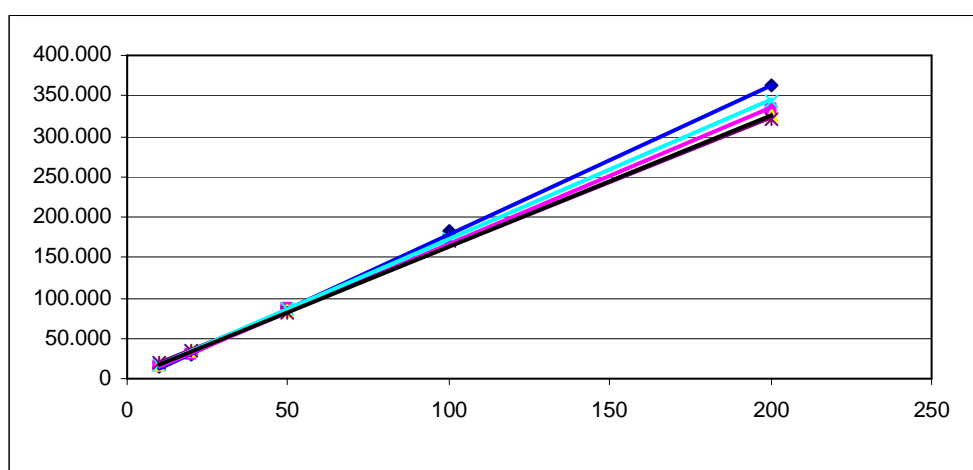
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb		
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD	
0,011	0,012	0,010	0,010	0,010	0,011	106,4	7,65	

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb		
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD	
0,147	0,179	0,165	0,194	0,183	0,197	88,5	10,60	

### RESULTADOS

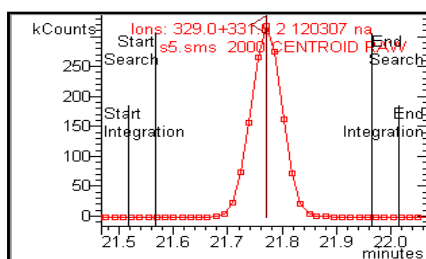
INCERTIDUMBRE (%)
25,0
RECUPERACION (%)
88,5
REPRODUCIBILIDAD (%)
10,6
LDC (mg/kg)
0,010



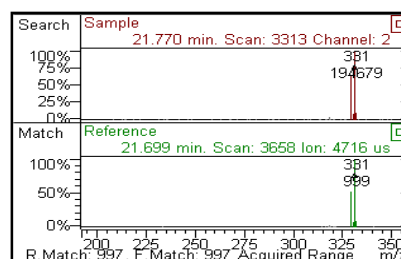


## BROMOFOS-METILO

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
41.598	80.454	245.992	556.546	1.151.732	0,99925	16,67%	5550691	-17351,1
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
38.773	73.603	234.369		1.019.821	0,99971	15,86%	4928816	-13252,3
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
53.806	110.807	272.612		1.114.496	0,99995	1,96%	5586211	-1958,8
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
47.643	100.080	249.362	559.290	1.062.471	0,99847	6,81%	5416792	-7091,7
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
50.270	102.360	248.222	550.809	1.075.776	0,99918	5,04%	5372473	-4082,9

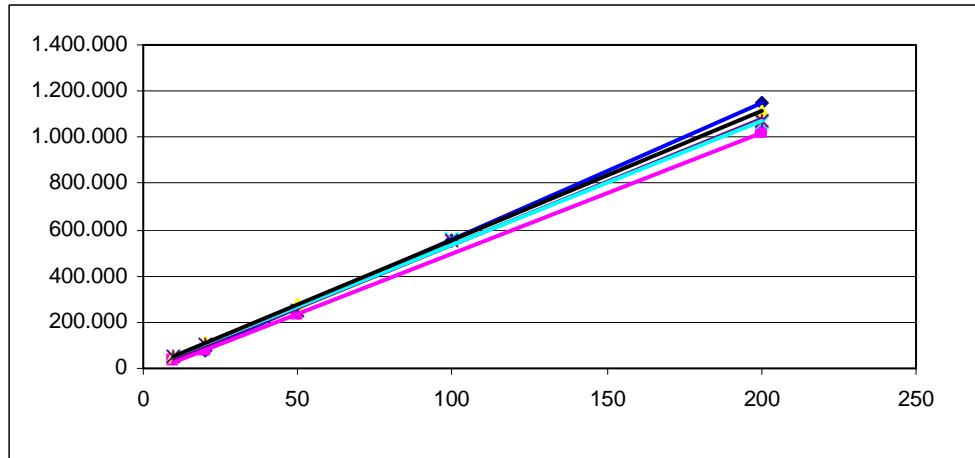
### RECUPERACIONES

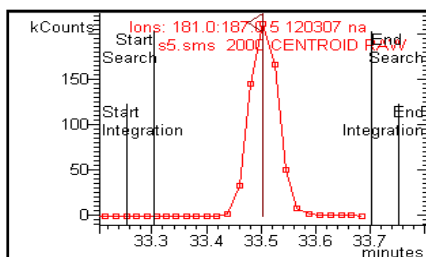
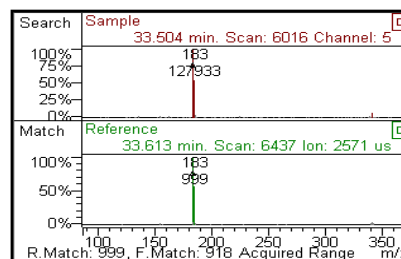
RECUPERACIONES AL LDC							10 ppb
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,013	0,012	0,010	0,010	0,012	0,010	112,6	11,90

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR							200 ppb
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,174	0,170	0,174	0,168	0,181	0,158	86,1	4,51

### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
27,9
RECUPERACION (%)
86,1
REPRODUCIBILIDAD (%)
11,9
LDC (mg/kg)
0,010



**BROMOPROPILATO****Cromatograma tipo****Espectro de masas tipo****LINEALIDAD**

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)				
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
26.287	48.618	145.616	303.427	659.905	0,99866	12,85%	3167865	-7241,8	
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
27.424	50.963	159.183		587.546	0,999	10,6%	3076479	-4381,7	
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
29.612	59.130	142.282		548.273	0,99995	2,62%	2840448	1463,8	
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
30.213	62.417	158.622	348.069	692.033	0,99962	7,28%	3491385	-5358,2	
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
36.321	65.550	154.075	327.206	642.750	0,99965	5,43%	3196662	3709,2	

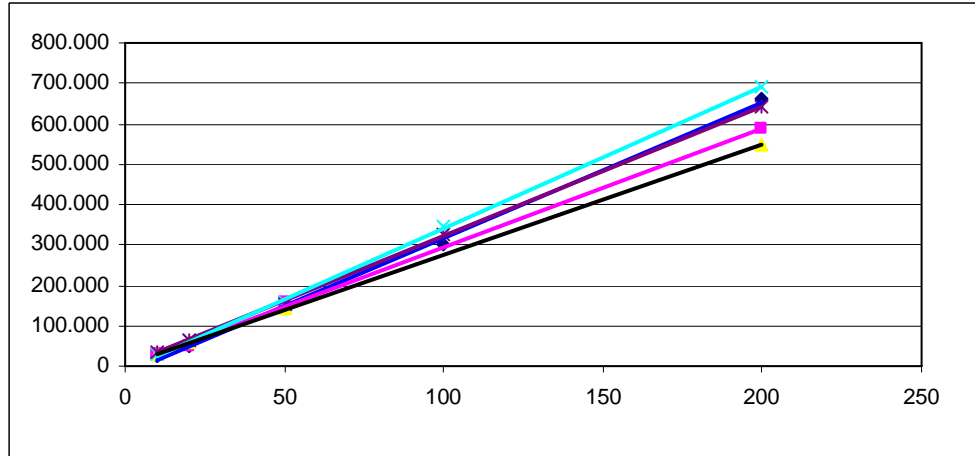
**RECUPERACIONES**

RECUPERACIONES AL LDC 10 ppb							
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,010	0,012	0,009	0,011	0,010	0,011	107,0	9,99

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR 200 ppb							
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,141	0,172	0,159	0,183	0,196	0,151	85,1	12,32

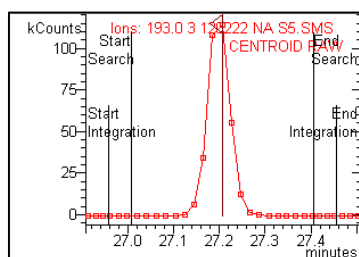
**RESULTADOS**

INCERTIDUMBRE (%)
30,1
RECUPERACION (%)
85,1
REPRODUCIBILIDAD (%)
12,3
LDC (mg/kg)
0,010

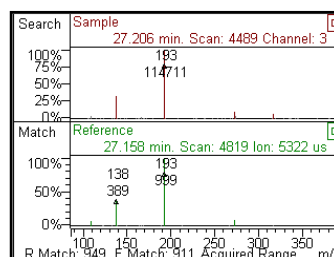


## BUPIRIMATO

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
14.363	29.935	84.035	182.969	361.370	0,99948	11,17%	1815207	-4311,5
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
15.071	26.511	83.870		347.096	1,000	12,0%	1682888	-2727,3
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
18.417	33.636	86.610		328.627	0,99988	4,84%	1652223	1703,9
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
15.324	30.265	78.833	171.637	310.192	0,996	5,5%	1626535,8	-1177,1800
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
17.232	32.996	79.375	176.255	341.874	0,999	4,4%	1691837,8	-2,1261

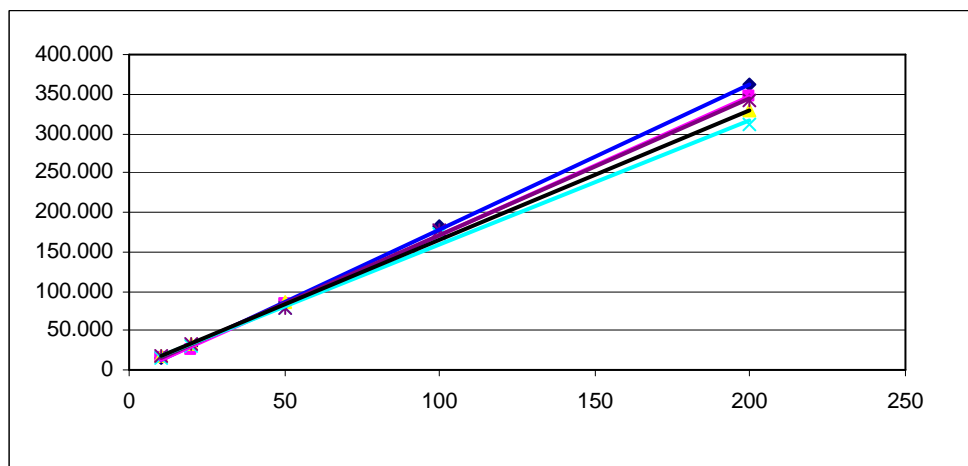
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,011	0,006	0,008	0,006	0,006	0,006	72,0	28,48

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,135	0,097	0,140	0,116	0,145	0,080	59,7	21,90

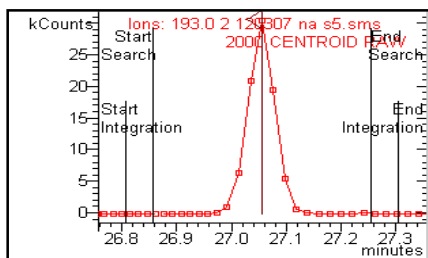
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
> 50
RECUPERACION (%)
59,7
REPRODUCIBILIDAD (%)
> 20
LDC (mg/kg)
no validado

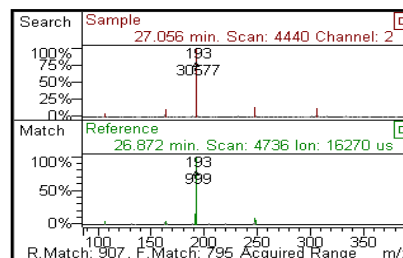


## BUPROFEZINA

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1 06/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
5.363	9.505	25.410	57.688	107.744	0,99756	7,61%	540208	-294,1
<b>RECTA 2 08/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
4.849	8.070	26.359		87.202	0,997	11,6%	462256	39,9
<b>RECTA 3 10/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
5.748	9.704	25.559		99.162	0,99989	7,59%	486280	724,6
<b>RECTA 4 29/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
4.564	8.444	24.004	47.222	86.342	0,99699	5,55%	458862	-122,2
<b>RECTA 5 01/03/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
4.933	9.100	22.718	44.213	83.393	0,99912	5,70%	431700	604,4

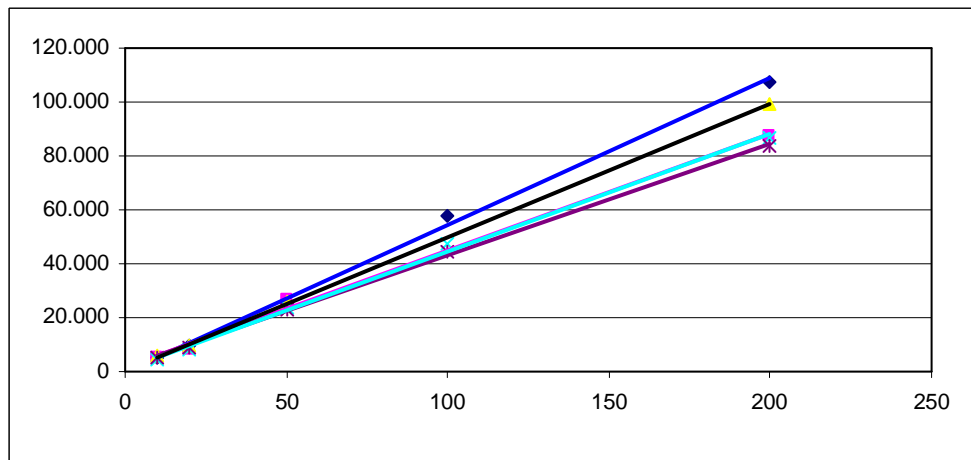
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,010	0,007	0,009	0,008	0,010	0,006	84,2	19,60

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,156	0,136	0,167	0,160	0,186	0,119	77,8	15,32

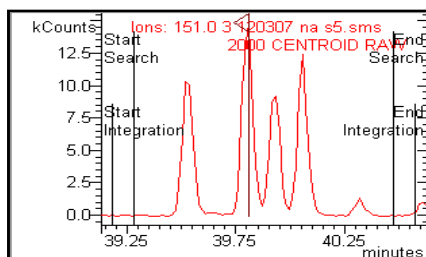
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
43,2
RECUPERACION (%)
77,8
REPRODUCIBILIDAD (%)
19,6
LDC (mg/kg)
0,010

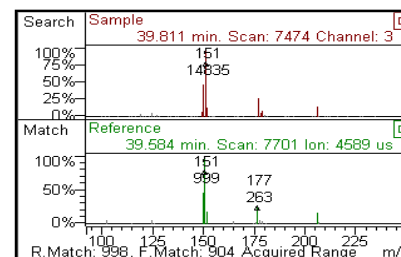


## CIFLUTRINA

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)				
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
5.232	10.329	31.799	70.422	142.251	0,99951	15,65%	699568	-2139,7	
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
4.276	8.976	26.931		108.569	1,000	12,4%	548937	-1343,6	
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
6.260	10.988	25.247		114.979	0,99871	8,99%	529098	809,6	
<b>RECTA 4</b> 23/02/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
6.320	11.964	31.120	67.827	129.344	0,99869	5,10%	651217	-369,3	
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
7.305	13.840	31.577	69.307	128.389	0,99770	6,00%	651461	766,7	

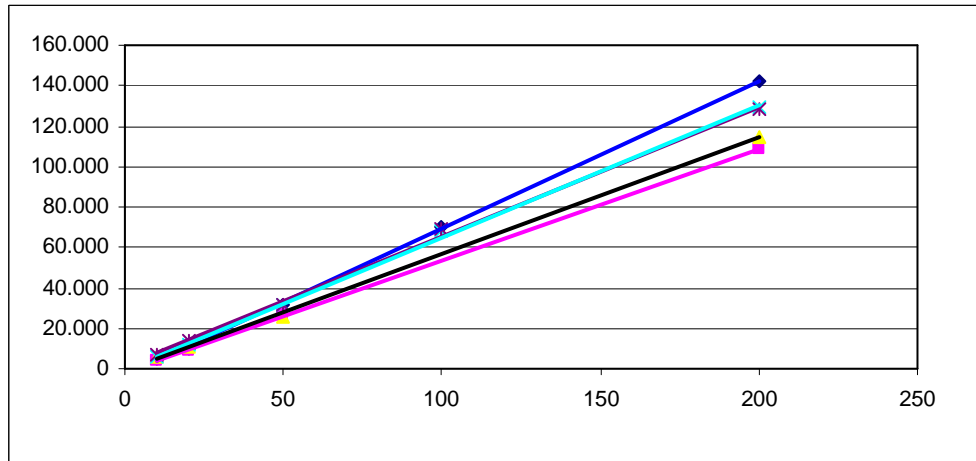
### RECUPERACIONES

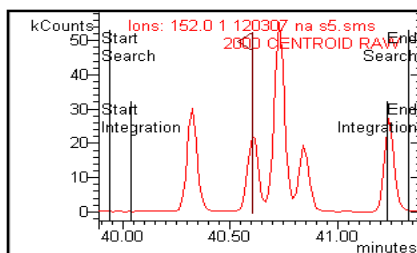
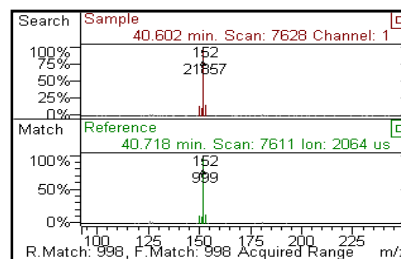
RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,012	0,012	0,010	0,011	0,012	0,010	112,3	8,80

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,153	0,190	0,169	0,188	0,185	0,209	91,6	10,54

### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
23,2
RECUPERACION (%)
91,6
REPRODUCIBILIDAD (%)
10,5
LDC (mg/kg)
0,010



**CIPERMETRINA****Cromatograma tipo****Espectro de masas tipo****LINEALIDAD**

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)				
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012					r2	RSD	m	b	
10	20	50	100	200					
17.803	29.853	88.117	186.091	360.864	0,99931	7,83%	1871974	-1875,3	
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012					r2	RSD	m	b	
10	20	50	100	200					
13.936	24.198	80.481		290.837	0,998	11,8%	1570885	-2378,3	
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012					r2	RSD	m	b	
10	20	50	100	200					
15.555	31.632	72.778		294.398	0,99989	4,27%	1544639	511,2	
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012					r2	RSD	m	b	
10	20	50	100	200					
15.738	29.923	79.711	167.006	311.147	0,99827	4,24%	1679904	-1216,1	
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012					r2	RSD	m	b	
10	20	50	100	200					
17.753	35.239	83.733	181.737	348.762	0,99918	3,28%	1834329	-463,6	

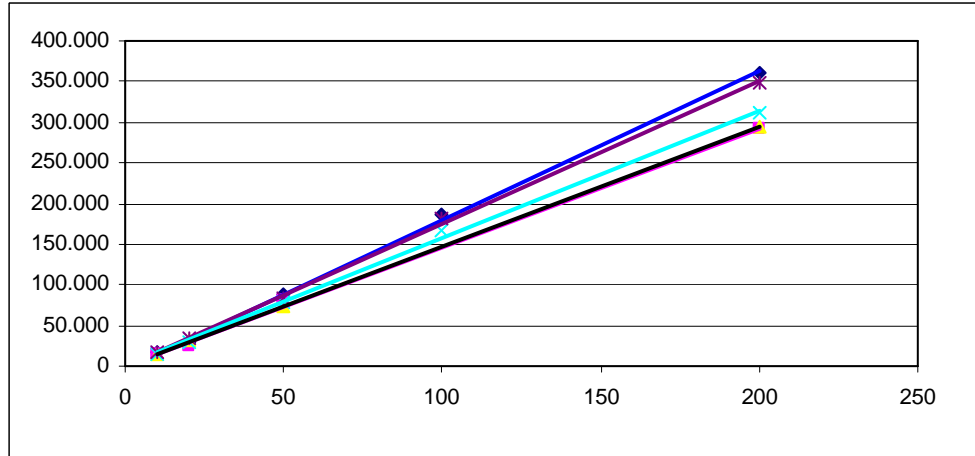
**RECUPERACIONES**

RECUPERACIONES AL LDC							10 ppb
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,011	0,012	0,011	0,010	0,012	0,011	116,0	6,74

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR							200 ppb
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,153	0,174	0,184	0,236	0,186	0,201	98,2	14,79

**RESULTADOS**

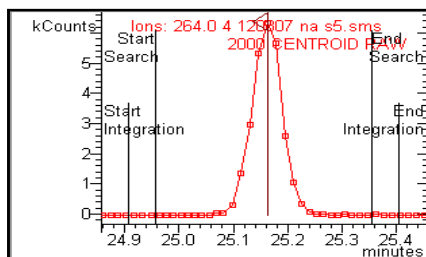
INCERTIDUMBRE (%)
29,7
RECUPERACION (%)
98,2
REPRODUCIBILIDAD (%)
14,8
LDC (mg/kg)
0,010



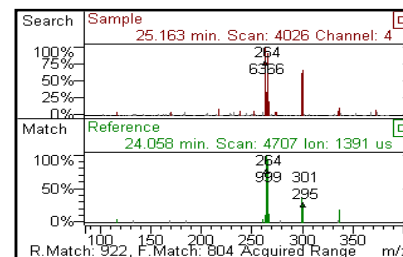


## CLORDANO CIS

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.173	2.135	6.020	12.548	24.532	0,99950	6,92%	247828	-118,2
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.315	2.411	6.018		24.616	0,99984	4,21%	241947	80,3
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.255	2.684	5.939		20.930	0,99942	9,52%	227035	177,8
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.086	2.324	5.608	10.748	21.158	0,99987	3,02%	221481	4,6
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.057	2.046	4.947	11.623	19.382	0,99999	3,20%	196208	76,7

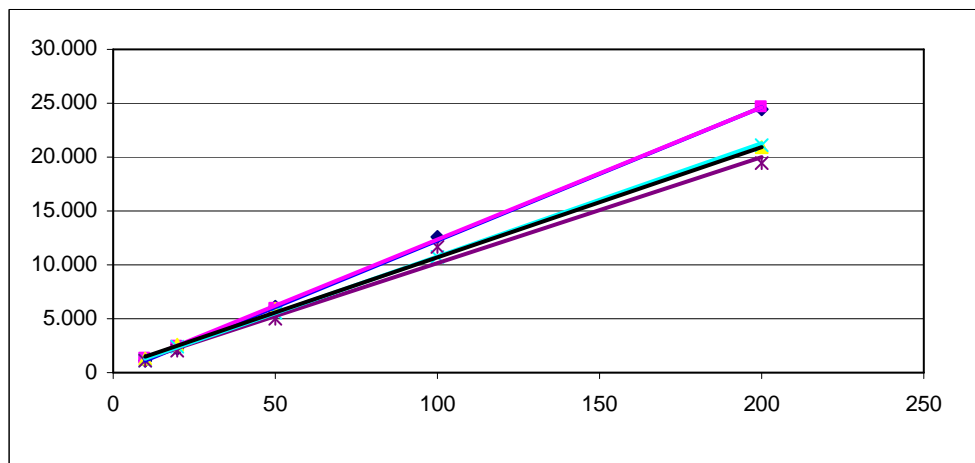
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						5 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,005	0,005	0,004	0,004	0,005	0,006	98,4	15,57

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						100 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,077	0,115	0,084	0,102	0,089	0,095	95,4	14,48

### RESULTADOS

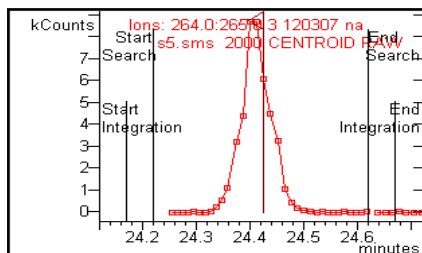
INCERTIDUMBRE (%)
31,2
RECUPERACION (%)
95,4
REPRODUCIBILIDAD (%)
15,6
LDC (mg/kg) Suma de cis y trans
0,010



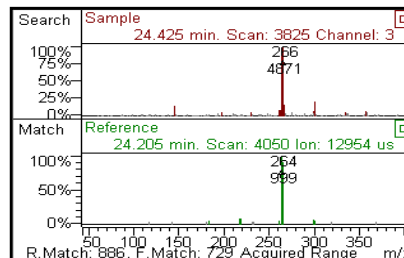


## CLORDANO TRANS

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.463	2.615	8.359	17.694	34.434	0,99907	13,11%	349263	-392,4
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.710	2.955	8.745		31.614	0,99917	7,39%	325163	26,4
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.733	3.806	7.392		30.440	0,99899	11,41%	309950	267,3
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.414	3.305	7.227	14.249	25.686	0,99684	8,52%	285277	78,0
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.432	3.307	6.824	14.520	25.811	0,99566	8,98%	282298	103,5

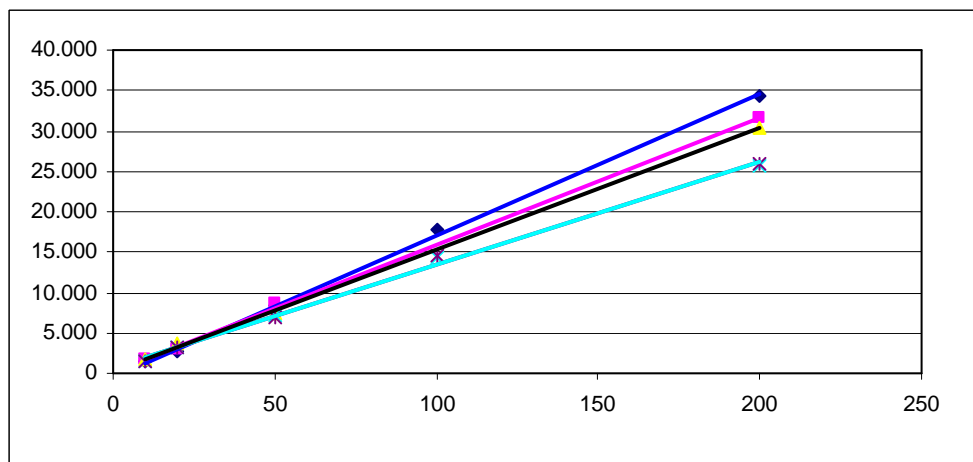
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						5 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,005	0,006	0,004	0,005	0,005	0,006	105,2	14,57

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						100 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,068	0,088	0,088	0,087	0,093	0,099	88,8	11,95

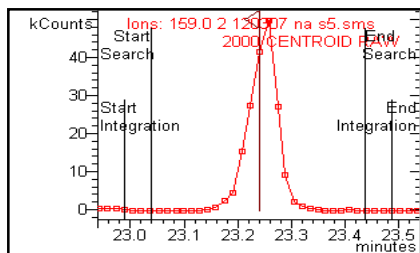
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
29,8
RECUPERACION (%)
88,8
REPRODUCIBILIDAD (%)
14,6
LDC (mg/kg) Suma de cis y trans
0,010

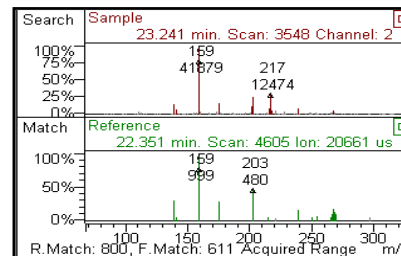


## CLORFENVINFOS

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
3.918	8.655	23.553	55.474	121.299	0,99784	18,80%	576146	-2103,2
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
5.078	9.633	28.911		117.641	0,99980	10,84%	592397	-1081,9
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
5.698	14.296	29.090		130.258	0,99892	10,44%	663746	-638,9
<b>RECTA 4</b> 23/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
5.611	12.249	30.171	65.814	123.206	0,99829	6,40%	650463	-876,8
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
6.496	13.016	32.345	71.155	127.660	0,99594	4,94%	681328	-370,3

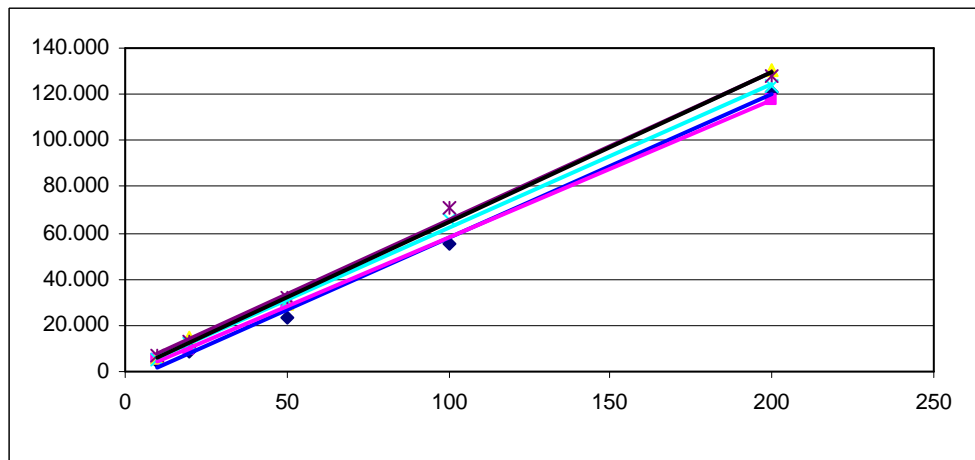
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,008	0,011	0,009	0,008	0,009	0,007	91,6	15,76

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,115	0,130	0,136	0,130	0,135	0,166	71,5	12,41

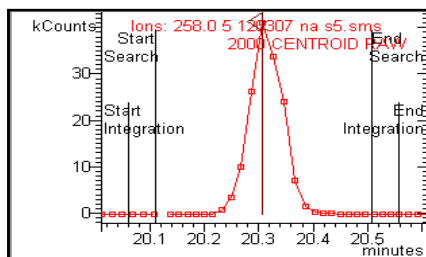
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
41,2
RECUPERACION (%)
71,5
REPRODUCIBILIDAD (%)
15,8
LDC (mg/kg)
0,010

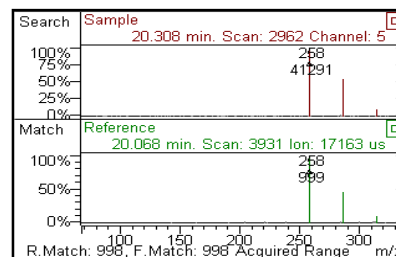


## CLORPIRIFOS

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
14.367	21.966	50.541	99.080	195.600	0,99988	16,58%	944265	4572,4
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
8.672	14.002	43.901		161.616	0,99876	10,52%	819926	22,0
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
8.737	17.377	40.337		162.734	0,99997	3,19%	822835	572,4
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
8.143	15.555	37.180	80.147	155.705	0,99939	3,14%	784976	184,0
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
9.633	16.195	39.691	86.986	158.568	0,99687	8,14%	808588	1253,1

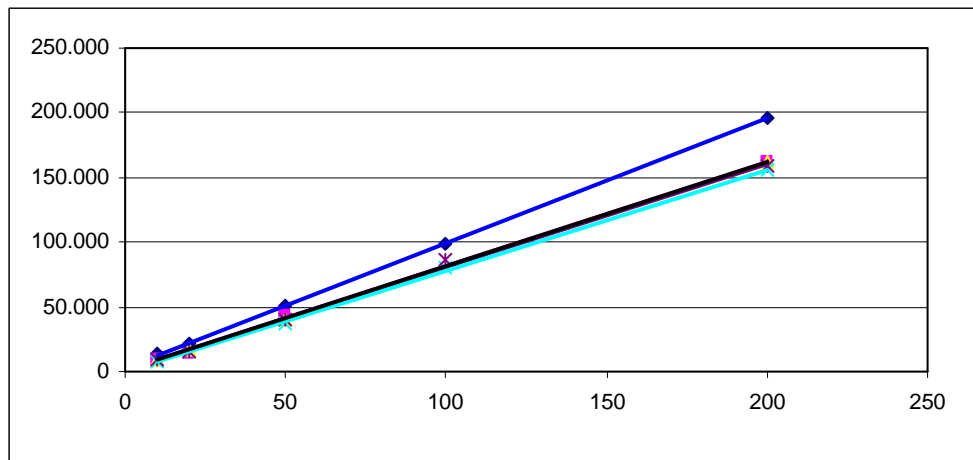
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,010	0,012	0,009	0,011	0,011	0,010	106,7	9,99

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,152	0,159	0,185	0,169	0,174	0,170	85,4	6,87

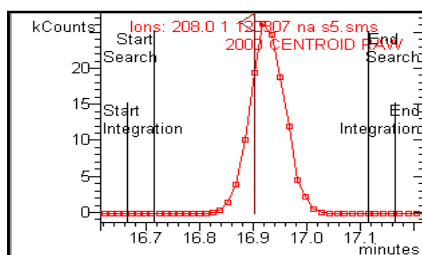
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
21,7
RECUPERACION (%)
85,4
REPRODUCIBILIDAD (%)
10,0
LDC (mg/kg)
0,010

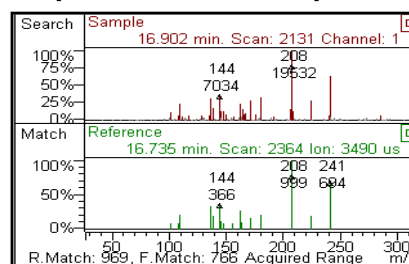


## CLORPIRIFOS METILO

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
5.184	10.107	30.148	65.596	127.062	0,99900	12,47%	671048	-1754,5
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
5.210	9.870	29.078		110.465	0,99900	7,65%	590957	-796,2
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
6.134	11.024	31.019		127.080	0,99900	5,80%	650601	-563,4
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
5.386	9.822	21.514	59.559	112.696	0,99800	8,26%	598933	-789,5
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
5.963	11.182	26.614	58.355	109.219	0,99800	3,68%	576022	189,9

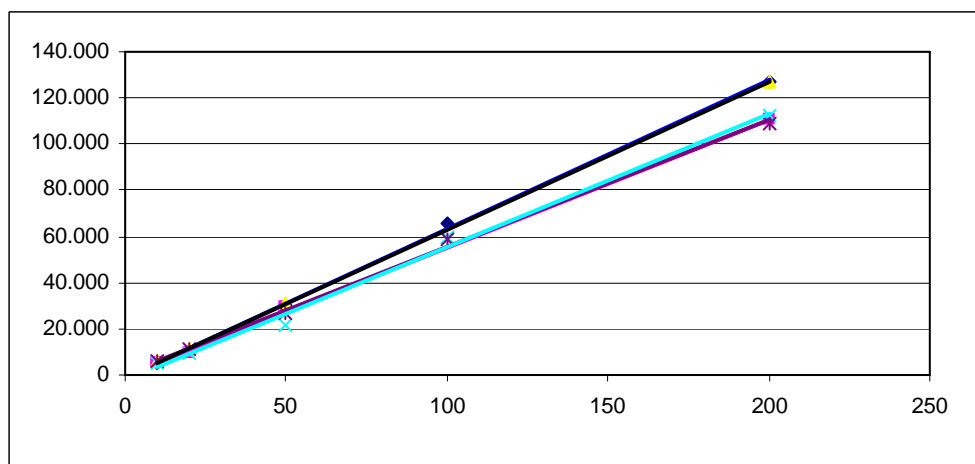
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC							10 ppb
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,012	0,011	0,010	0,010	0,009	0,009	105,7	11,50

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR							200 ppb
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,157	0,146	0,156	0,148	0,166	0,141	79,2	5,94

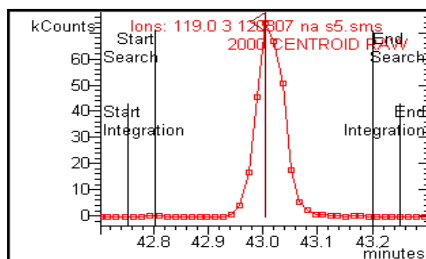
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
26,8
RECUPERACION (%)
79,2
REPRODUCIBILIDAD (%)
11,5
LDC (mg/kg)
0,010

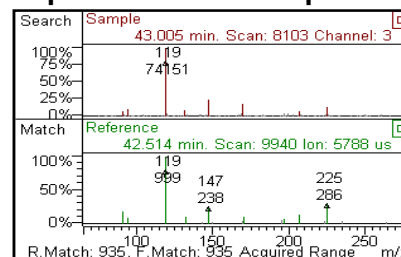


## DELTAMETRINA

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
9.324	19.807	60.315	132.219	259.669	0,99924	15,88%	1313956	-4323,2
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
8.384	15.948	56.401		227.860	0,999	18,9%	1135162	-3610,1
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
8.809	19.268	48.347		209.643	0,99977	7,30%	1034411	-1559,5
<b>RECTA 4</b> 28/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
9.233	19.404	43.306	97.525	192.999	0,99893	5,18%	952328	-254,2
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
10.884	19.893	52.828	109.220	215.207	0,99972	4,01%	1069952	-137,5

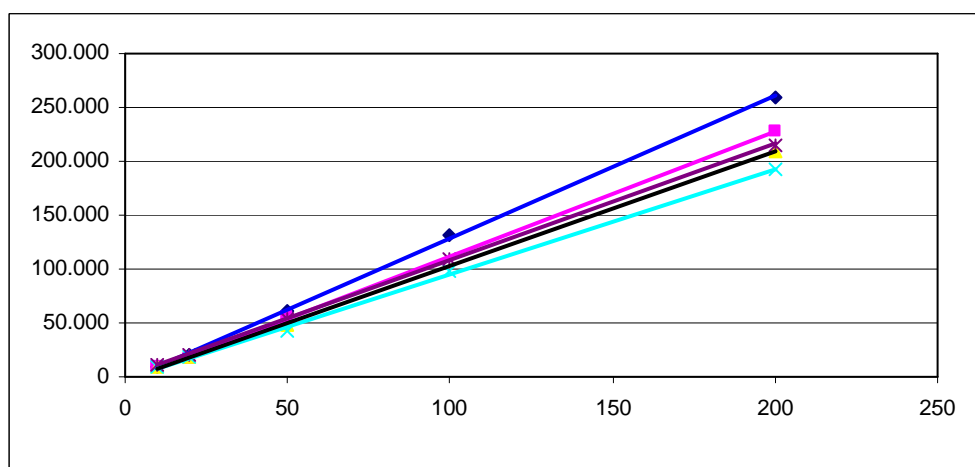
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,011	0,012	0,012	0,011	0,012	0,012	117,4	4,43

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,151	0,207	0,221	0,198	0,201	0,189	97,8	13,60

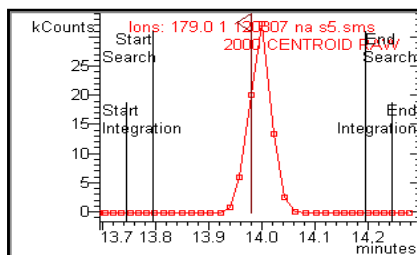
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
27,3
RECUPERACION (%)
97,8
REPRODUCIBILIDAD (%)
13,6
LDC (mg/kg)
0,010

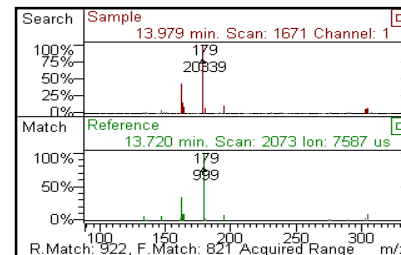


## DIAZINON

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
4.419	8.746	24.149	50.686	99.965	0,99979	7,72%	525587	-920,1
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
4.712	8.444	22.142		83.876	0,99983	3,45%	441717	262,7
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
5.216	9.499	25.335		92.674	0,99948	4,07%	497670	231,5
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
3.927	7.353	19.394	46.393	74.495	0,99987	1,99%	394030	-24,5
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
3.526	8.355	17.389	39.123	72.563	0,99744	9,18%	395383	-195,2

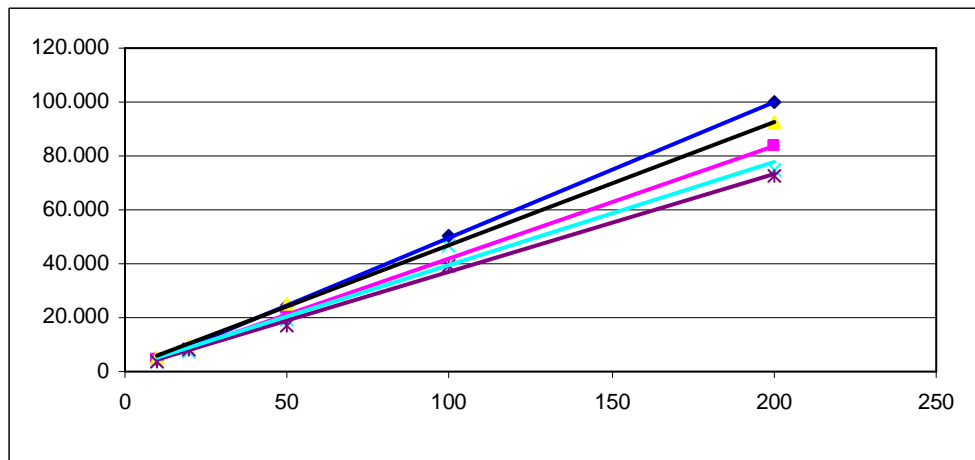
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,009	0,009	0,007	0,008	0,011	0,009	101,3	9,67

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,155	0,184	0,161	0,141	0,173	0,144	83,1	10,43

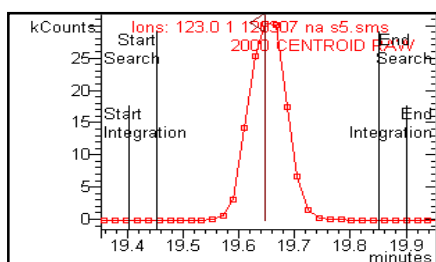
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
31,5
RECUPERACION (%)
83,1
REPRODUCIBILIDAD (%)
15,0
LDC (mg/kg)
0,010

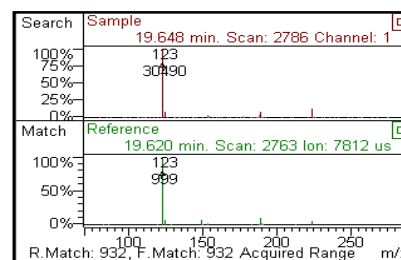


## DICLOFLUANIDA

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
5.656	11.384	35.345	72.390	147.753	0,99984	14,06%	749798	-2156,0
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
6.306	12.073	38.445		150.655	0,99946	13,34%	773318	-1742,1
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
7.555	15.025	36.968		132.619	0,99936	5,25%	708872	582,8
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
5.606	11.953	29.819	65.009	119.132	0,99726	6,06%	635433	-749,6
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
6.049	12.771	30.198	66.402	126.915	0,99897	4,45%	655574	-500,8

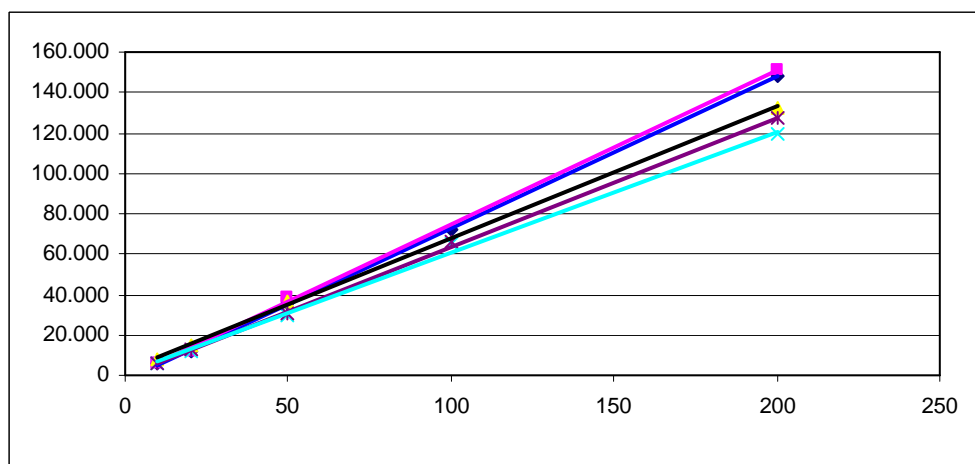
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,010	0,010	0,009	0,009	0,011	0,009	98,6	8,45

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,126	0,155	0,147	0,145	0,153	0,137	73,4	7,52

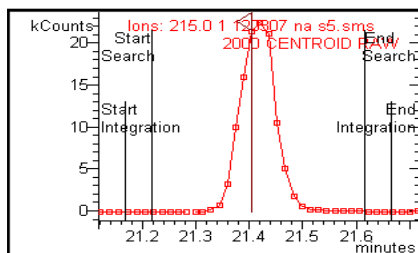
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
34,2
RECUPERACION (%)
73,4
REPRODUCIBILIDAD (%)
8,4
LDC (mg/kg)
0,010

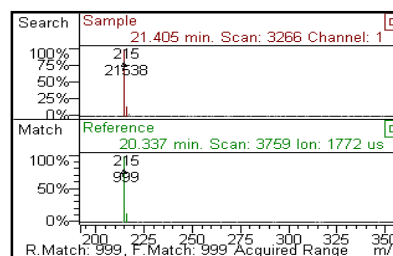


## DICOFOL

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



## LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
4.759	8.749	25.385	52.210	113.796	0,99876	10,08%	560668	-1082,5
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
4.874	8.355	25.495		100.573	0,99968	8,33%	518248	-523,9
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
5.774	11.233	27.263		108.894	0,99999	2,09%	567935	162,5
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
5.102	10.359	26.430	53.486	100.374	0,99850	3,80%	547506	-287,3
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
5.521	10.133	24.874	51.039	98.588	0,99958	3,00%	515754	356,1

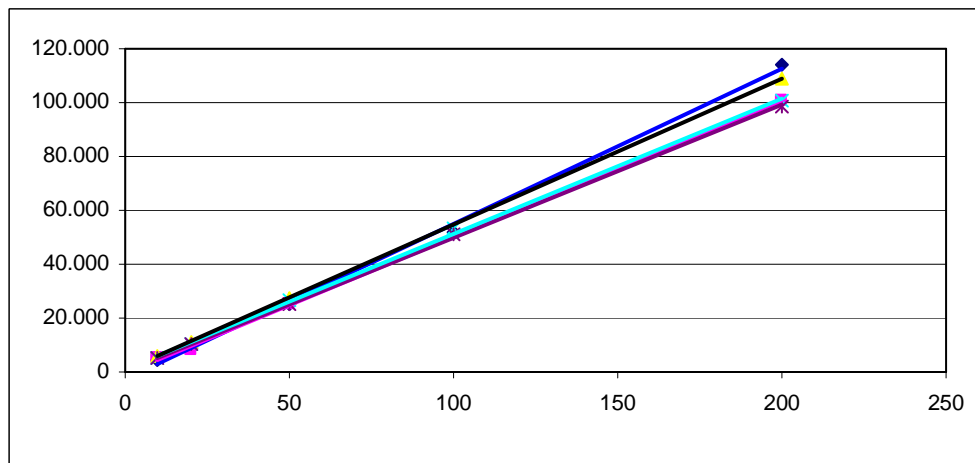
## RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,011	0,010	0,008	0,009	0,011	0,009	100,4	12,53

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,156	0,156	0,147	0,160	0,182	0,143	81,7	8,67

## RESULTADOS

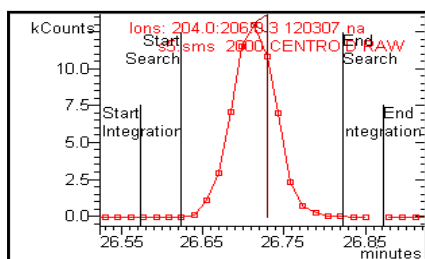
INCERTIDUMBRE (%)
27,4
RECUPERACION (%)
81,7
REPRODUCIBILIDAD (%)
12,5
LDC (mg/kg)
0,010



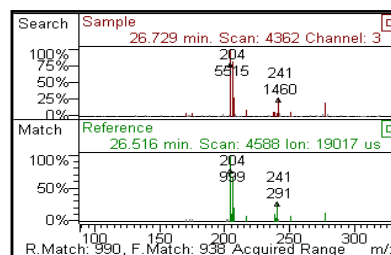


## DIELDRIN

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
2.054	3.829	10.549	24.313	46.804	0,99839	10,56%	234822	-411,0
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
2.348	4.190	13.263		48.343	0,99854	10,56%	251853	-268,0
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
2.422	4.801	11.094		43.509	0,99998	4,47%	222467	226,0
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
2.277	4.859	10.199	23.773	43.817	0,99669	6,41%	226994	47,7
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
2.151	4.587	10.882	22.758	41.481	0,99709	4,14%	223375	-41,0

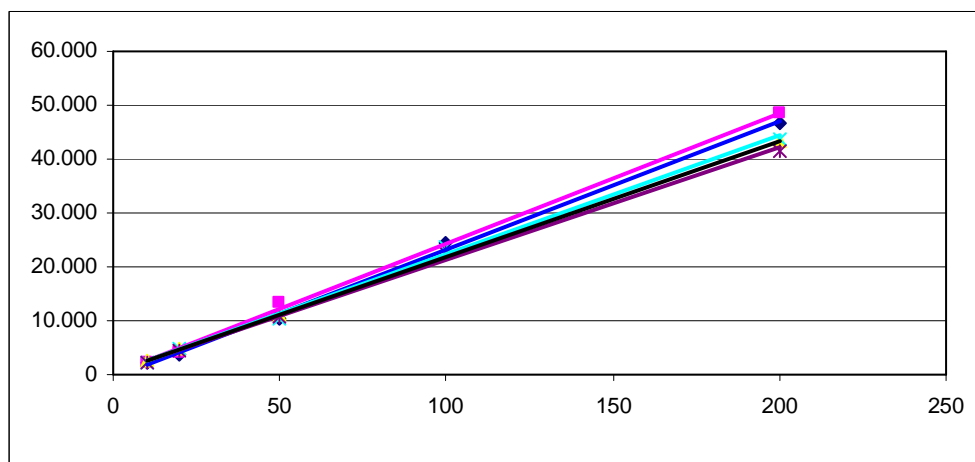
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,010	0,012	0,010	0,009	0,011	0,010	104,9	9,99

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,138	0,151	0,176	0,176	0,189	0,189	86,2	12,29

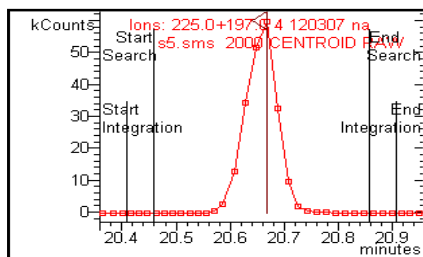
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
29,3
RECUPERACION (%)
86,2
REPRODUCIBILIDAD (%)
12,3
LDC (mg/kg)
0,010

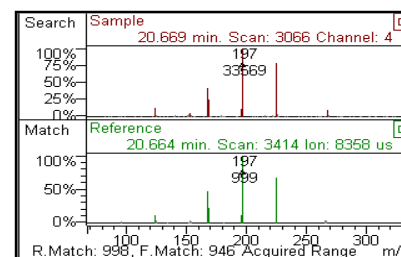


## DIETOFENCARB

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
9.900	17.407	56.015	122.331	243.988	0,99950	14,73%	1208302	-3038,2
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
10.610	16.524	54.683		216.434	0,99925	13,14%	1060518	-799,3
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
11.265	22.632	55.559		209.606	0,99979	3,00%	1094862	436,0
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
9.914	20.782	51.507	110.028	197.282	0,99645	4,58%	1062698	-641,3
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
10.471	21.249	51.089	106.781	203.393	0,99942	1,72%	1053305	-18,1

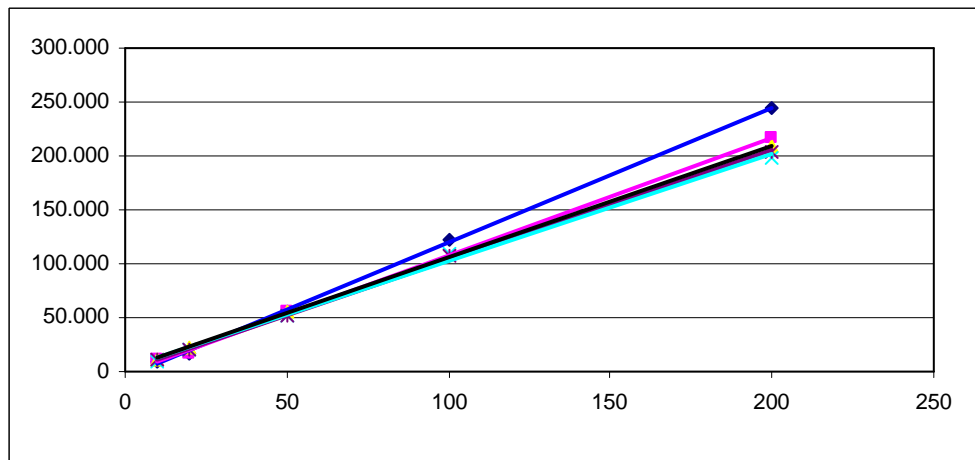
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,010	0,010	0,007	0,009	0,008	0,008	88,0	13,97

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,127	0,155	0,140	0,138	0,150	0,120	70,2	9,60

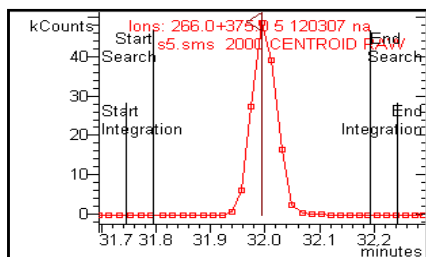
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
39,4
RECUPERACION (%)
70,2
REPRODUCIBILIDAD (%)
14,0
LDC (mg/kg)
0,010

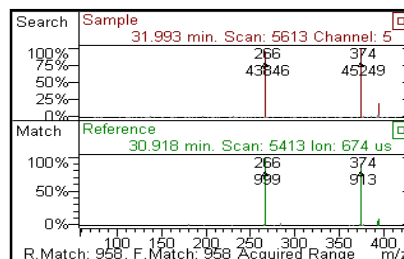


## DIFLUFENICAN

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)				
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
5.444	10.067	28.631	71.533	132.682	0,99589	15,43%	670860	-1698,2	
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
5.546	9.293	27.864		116.701	1,000	10,4%	566442	-469,7	
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
5.532	12.683	32.769		114.050	0,99834	8,50%	637369	-635,3	
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
6.416	11.829	30.949	65.643	118.578	0,99654	4,92%	628289	-10,8	
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
7.375	13.225	28.523	63.291	124.200	0,99901	8,62%	607273	1205,9	

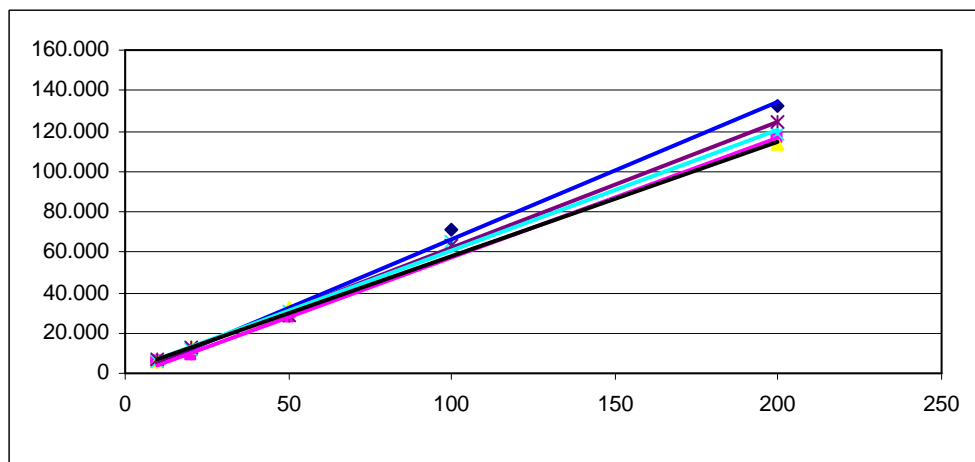
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,013	0,010	0,009	0,012	0,011	0,008	107,2	17,82

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,145	0,172	0,172	0,169	0,187	0,172	86,5	8,03

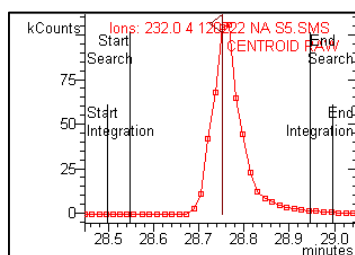
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
36,6
RECUPERACION (%)
86,5
REPRODUCIBILIDAD (%)
17,8
LDC (mg/kg)
0,010

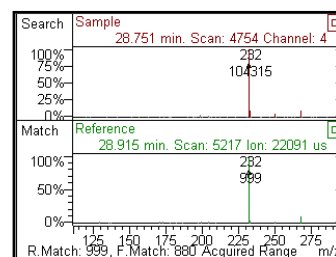


## DINICONAZOL

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
15.648	32.733	92.609	216.611	430.549	0,99910	15,11%	2112286	-6367,4
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
15.337	28.754	91.639		362.155	1,000	12,1%	1812092	-3567,0
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
19.606	35.535	89.970		375.079	0,99983	4,54%	1808733	1066,1
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
18.030	36.296	89.369	195.435	375.078	0,999	3,8%	1886515,4	-1017,6600
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
20.492	37.090	92.769	216.361	390.626	0,996	6,7%	1974529,0	70,2412

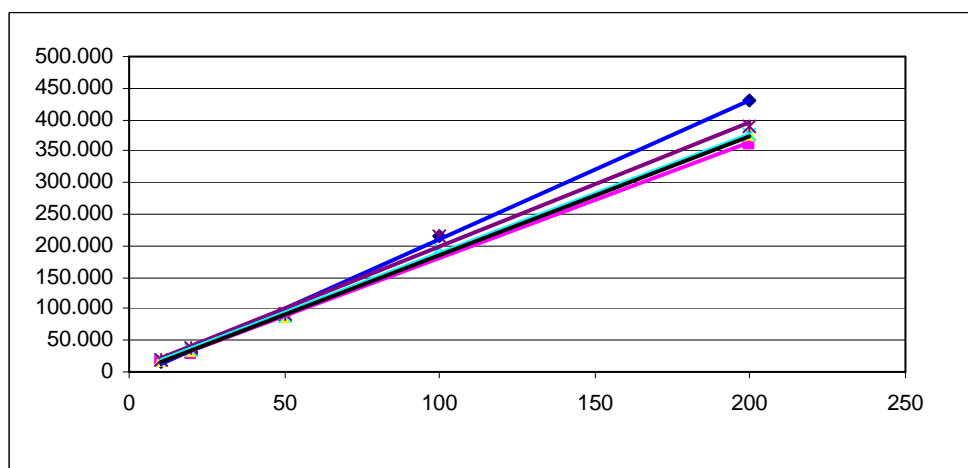
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,011	0,009	0,008	0,008	0,008	0,009	88,8	13,23

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,125	0,134	0,123	0,130	0,152	0,057	60,4	27,15

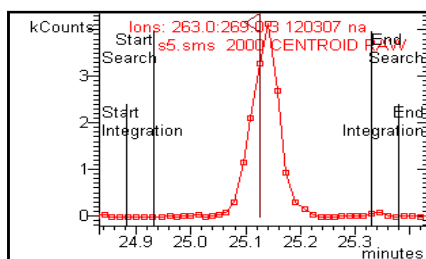
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
> 50
RECUPERACION (%)
60,4
REPRODUCIBILIDAD (%)
> 20
LDC (mg/kg)
no validado

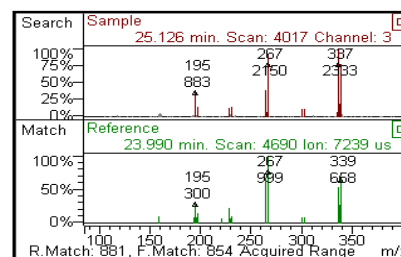


## ENDOSULFAN-ALFA

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
635	1.029	3.006	6.377	14.737	0,99513	13,60%	132342	-83,9
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
656	1.169	3.313		12.466	0,99969	5,58%	126675	3,3
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
577	1.363	3.230		12.915	0,99990	7,06%	135115	-79,5
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
622	1.331	2.708	5.745	11.684	0,99884	7,58%	115992	60,0
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
770	1.079	2.912	6.086	11.669	0,99881	14,16%	112546	158,9

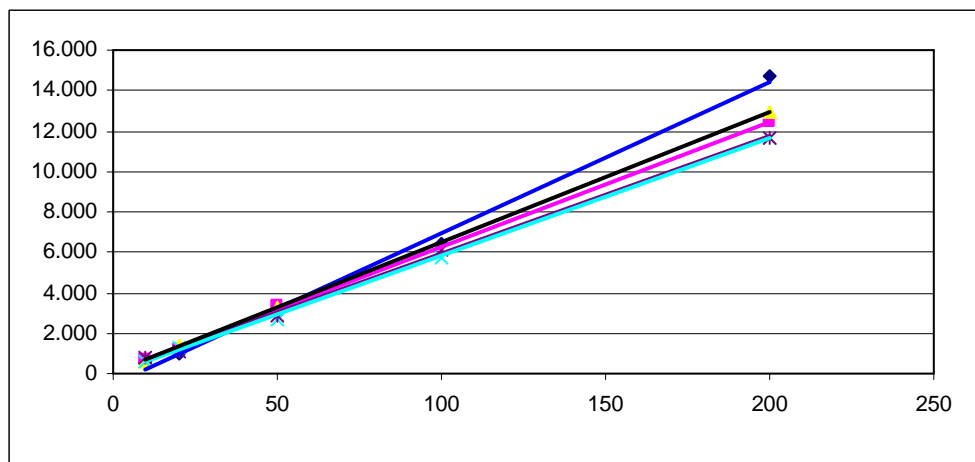
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,009	0,011	0,009	0,01	0,01	0,011	101,8	8,94

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						100 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,066	0,089	0,081	0,086	0,094	0,083	84,6	11,52

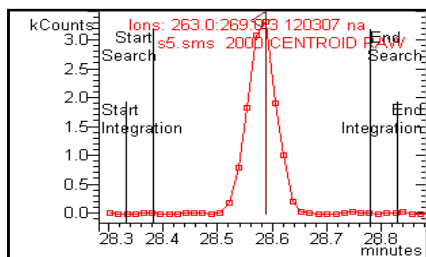
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
40,0
RECUPERACION (%)
84,6
REPRODUCIBILIDAD (%)
16,9
LDC (mg/kg)
Suma de alfa, beta y sulfato
0,030

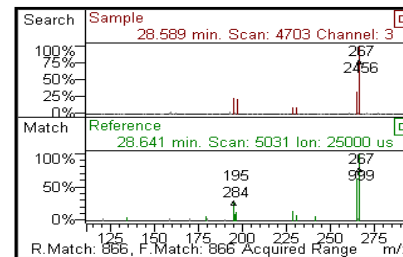


## ENDOSULFAN-BETA

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA						DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012									
10	20	50	100	200		r2	RSD	m	b
634	1.157	2.846	6.470	12.130		0,99763	6,23%	122223	2,6
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012									
10	20	50	100	200		r2	RSD	m	b
727	1.116	3.169		11.854		0,99956	11,32%	116364	112,3
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012									
10	20	50	100	200		r2	RSD	m	b
767	1.159	3.465		11.587		0,99783	13,54%	119209	140,8
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012									
10	20	50	100	200		r2	RSD	m	b
542	1.236	2.647	6.056	11.166		0,99680	7,21%	117157	-28,0
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012									
10	20	50	100	200		r2	RSD	m	b
549	1.055	3.152	6.226	10.206		0,99651	9,08%	113008	-18,9

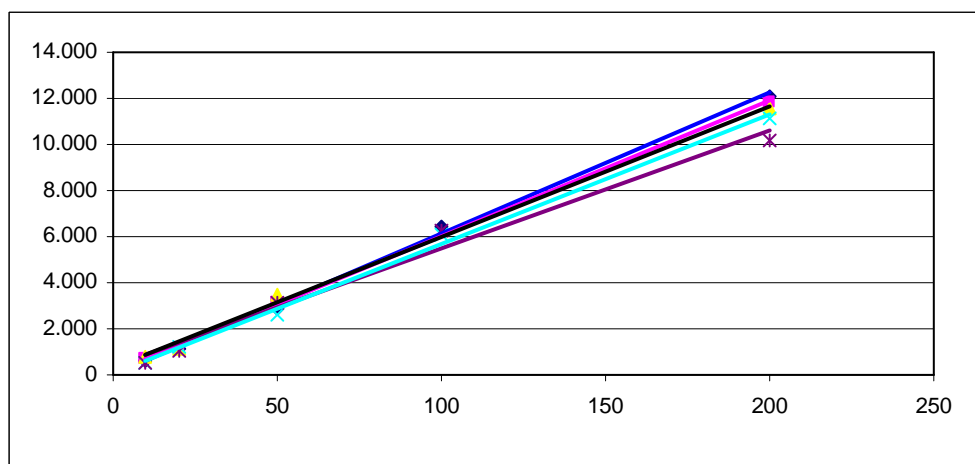
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,008	89,9	4,62

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						100 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,072	0,077	0,073	0,086	0,089	0,072	79,5	9,62

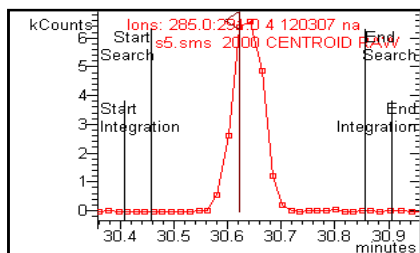
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
30,5
RECUPERACION (%)
79,5
REPRODUCIBILIDAD (%)
9,6
LDC (mg/kg) Suma de alfa, beta y sulfato
0,030

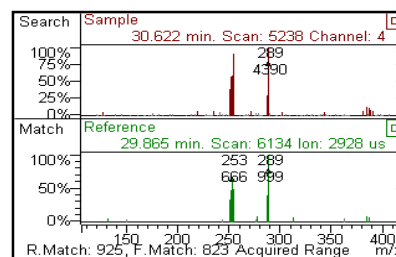


## ENDOSULFAN-SULFATO

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.181	1.958	6.567	14.135	28.467	0,99900	14,43%	136740	-296,3
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.156	2.133	6.206		24.086	0,999	6,4%	120057	-80,0
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.409	2.716	5.553		25.456	0,99800	10,18%	118396	233,3
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.312	2.319	4.567	12.633	20.149	0,99800	16,02%	92670	388,7
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.460	2.081	5.602	11.614	23.925	0,99900	13,37%	108869	279,8

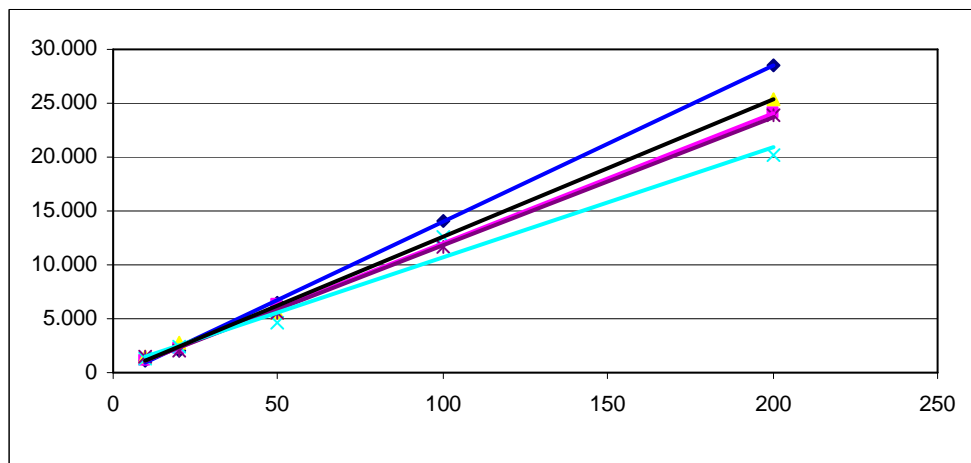
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,008	0,012	0,011	0,010	0,010	0,011	102,6	13,22

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,126	0,163	0,196	0,185	0,191	0,157	84,2	15,58

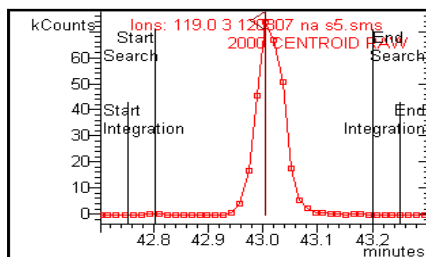
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
36,1
RECUPERACION (%)
84,2
REPRODUCIBILIDAD (%)
15,6
LDC (mg/kg)
Suma de alfa, beta y sulfato
0,030

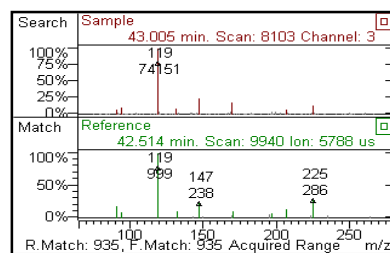


## ESFENVALERATO

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
9.946	19.368	62.091	120.078	231.253	0,99836	11,08%	1201588	-2442,5
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
8.776	15.998	52.774		194.285	0,999	12,0%	992622	-1548,6
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
9.895	19.708	50.816		188.201	0,99958	3,39%	970283	265,0
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
9.417	20.580	48.225	93.532	179.758	0,99937	5,19%	938380	394,5
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
11.072	19.558	50.354	112.260	200.535	0,99995	5,65%	974210	1103,2

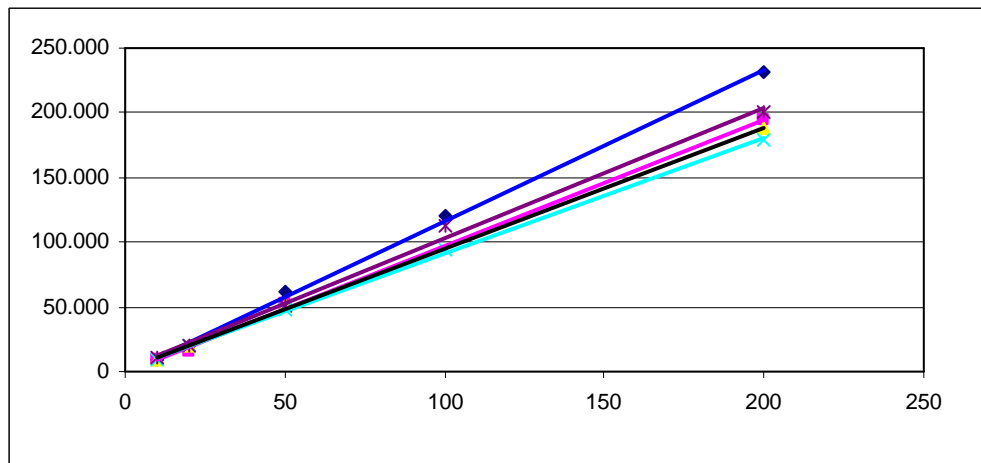
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,012	0,011	0,011	0,012	0,011	0,011	113,0	4,56

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,147	0,195	0,194	0,194	0,196	0,194	93,1	10,42

### RESULTADOS

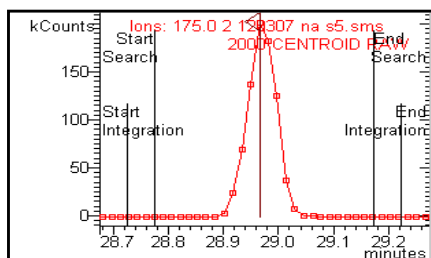
INCERTIDUMBRE (%)
22,3
RECUPERACION (%)
93,1
REPRODUCIBILIDAD (%)
10,4
LDC (mg/kg)
Fenvalerato mas Esfenvalerato
0,020



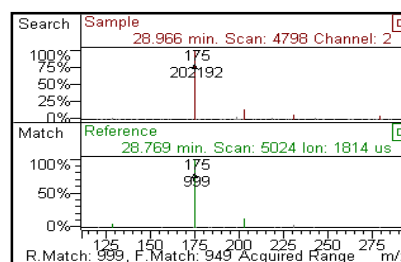


## ETION

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)				
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
32.500	65.031	188.614	397.516	736.598	0,99777	9,06%	3713740	-5891,3	
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
33.191	59.369	191.072		679.621	0,998	11,4%	3400937	-2300,0	
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
35.364	72.269	168.342		653.527	0,99998	4,56%	3216639	3486,4	
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
31.017	64.421	166.287	358.194	659.308	0,99781	5,03%	3323136	-2706,5	
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
35.389	64.725	163.673	344.063	613.424	0,99627	6,68%	3097511	3715,5	

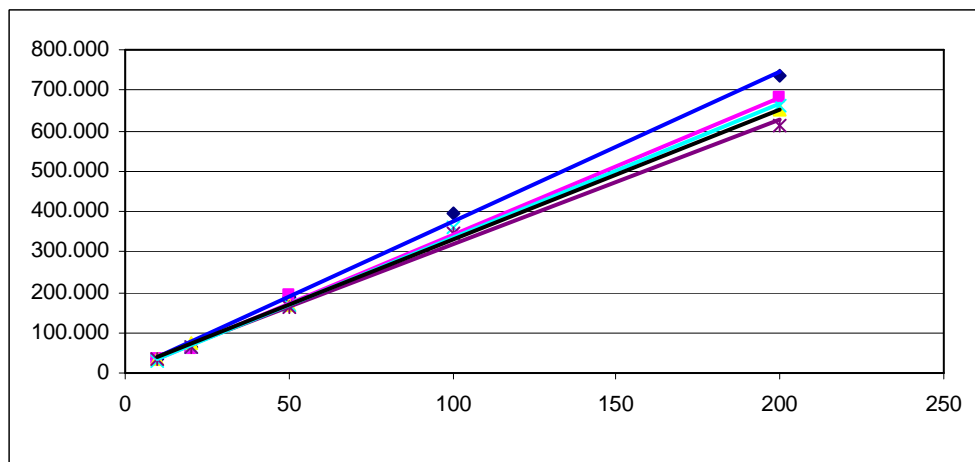
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,010	0,011	0,009	0,010	0,012	0,010	100,8	9,99

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,154	0,166	0,176	0,182	0,197	0,193	86,8	9,15

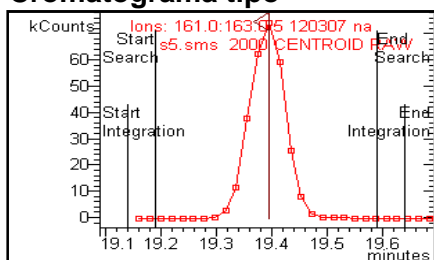
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
23,8
RECUPERACION (%)
86,8
REPRODUCIBILIDAD (%)
10,0
LDC (mg/kg)
0,010

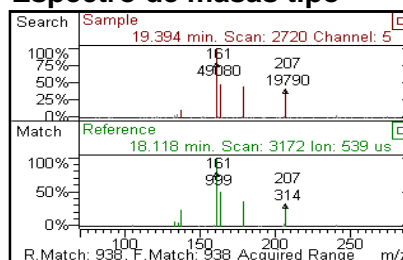


## ETO FUMESATO

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
13.615	25.131	73.195	169.713	354.505	0,99880	14,89%	1671716	-4218,3
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
15.453	26.322	78.932		307.918	0,99965	8,11%	1515962	-436,6
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
19.671	33.119	82.575		323.131	0,99994	9,41%	1567957	3579,6
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
14.583	28.661	72.341	150.696	312.727	0,99961	3,94%	1519204	-887,0
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
17.481	31.800	70.682	157.488	300.732	0,99846	7,83%	1478018	2504,7

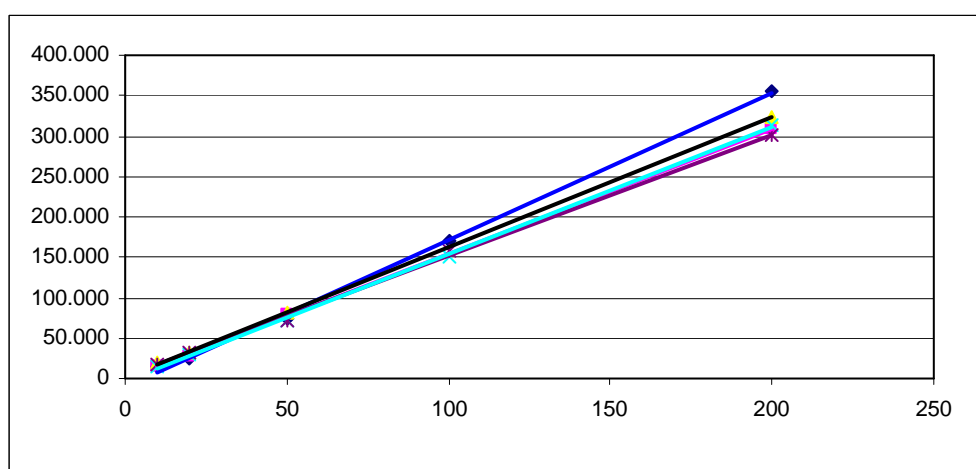
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,010	0,011	0,007	0,010	0,008	0,009	92,3	16,06

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,129	0,143	0,142	0,141	0,143	0,142	70,5	3,89

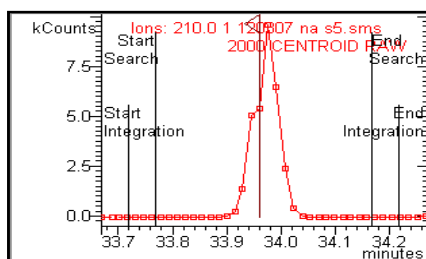
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
34,9
RECUPERACION (%)
70,5
REPRODUCIBILIDAD (%)
16,1
LDC (mg/kg)
0,010

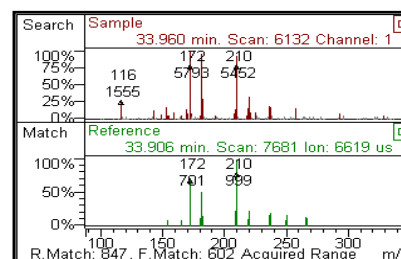


## FEMPROPATRINA

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.002	2.070	6.617	14.577	28.409	0,99893	18,15%	146026	-530,2
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.323	2.053	6.072		23.173	0,999	10,5%	114235	111,4
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.167	2.462	5.123		22.864	0,99904	6,71%	112172	67,0
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.090	2.036	5.479	11.957	20.945	0,99972	3,98%	107286	-1,4
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.297	2.251	6.372	12.055	20.024	0,99539	11,72%	110315	186,4

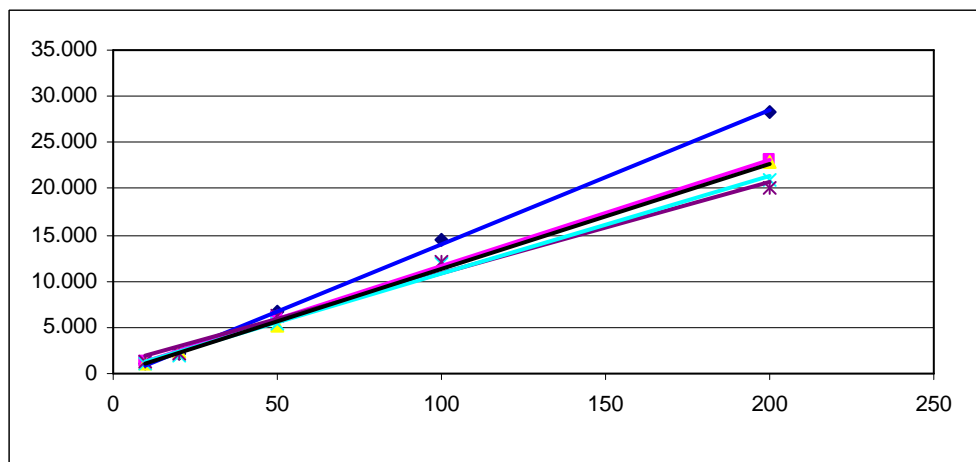
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,012	0,011	0,011	0,010	0,013	0,012	116,9	9,12

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,156	0,210	0,180	0,180	0,183	0,207	94,5	10,75

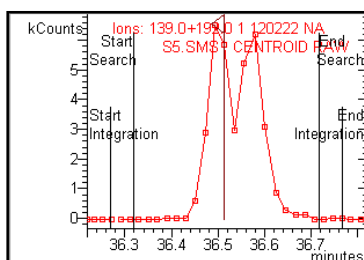
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
26,7
RECUPERACION (%)
94,5
REPRODUCIBILIDAD (%)
10,7
LDC (mg/kg)
0,010

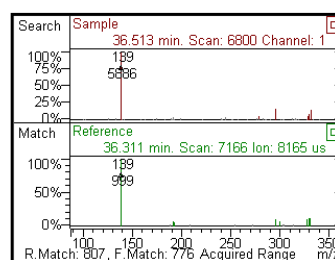


## FENARIMOL

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



## LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1 06/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.612	2.497	8.674	20.835	37.999	0,99930	17,93%	179806	-354,7
<b>RECTA 2 08/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.298	2.426	9.228		34.162	0,998	21,4%	179819	-601,7
<b>RECTA 3 10/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.626	3.727	8.503		34.238	0,99990	5,58%	179145	-110,6
<b>RECTA 4 29/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.928	3.752	9.008	20.463	37.673	0,997	4,9%	195036,7	-53,5863
<b>RECTA 5 01/03/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.822	3.736	8.455	17.749	37.618	0,999	3,9%	183300,2	-10,4909

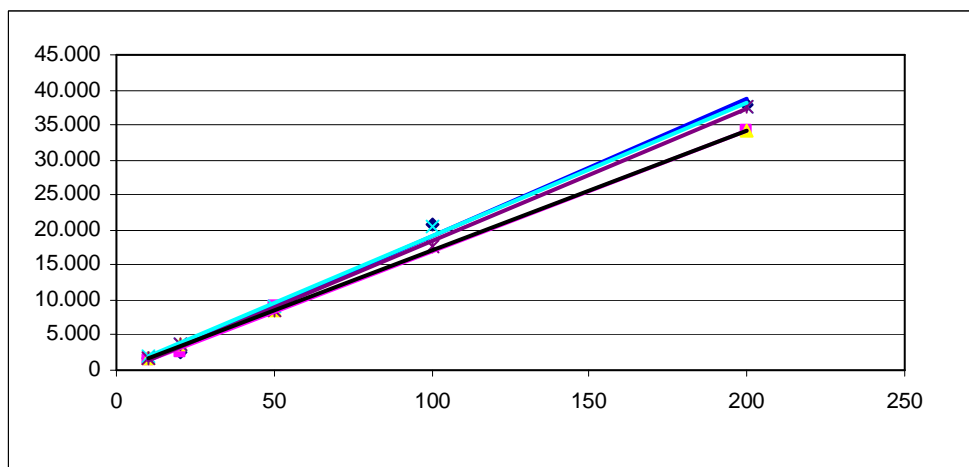
## RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,012	0,009	0,008	0,009	0,007	0,007	88,3	21,48

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,122	0,129	0,109	0,126	0,130	0,115	62,1	6,84

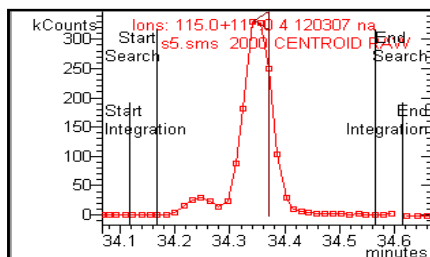
## RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
> 50
RECUPERACION (%)
62,1
REPRODUCIBILIDAD (%)
> 20
LDC (mg/kg)
no validado

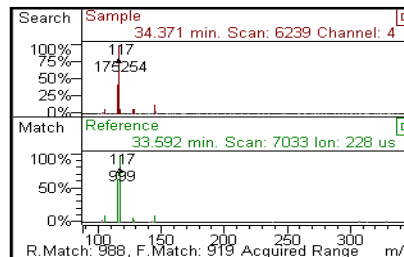


## FENAZAQUIN

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
RECTA 1		06/02/2012						
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
56.597	100.671	281.903	647.680	1.235.090	0,99826	9,58%	6074133	-7498,1
RECTA 2		08/02/2012						
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
52.726	84.821	271.658		1.017.235	0,999	10,6%	5033457	-576,4
RECTA 3		10/02/2012						
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
55.840	122.938	260.850		1.039.909	0,99972	8,01%	5311570	5149,2
RECTA 4		29/02/2012						
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
55.735	101.545	263.560	556.659	1.043.199	0,99859	4,13%	5279148	1669,3
RECTA 5		01/03/2012						
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
68.767	110.608	246.231	559.797	1.040.572	0,99755	13,32%	5005223	16791,7

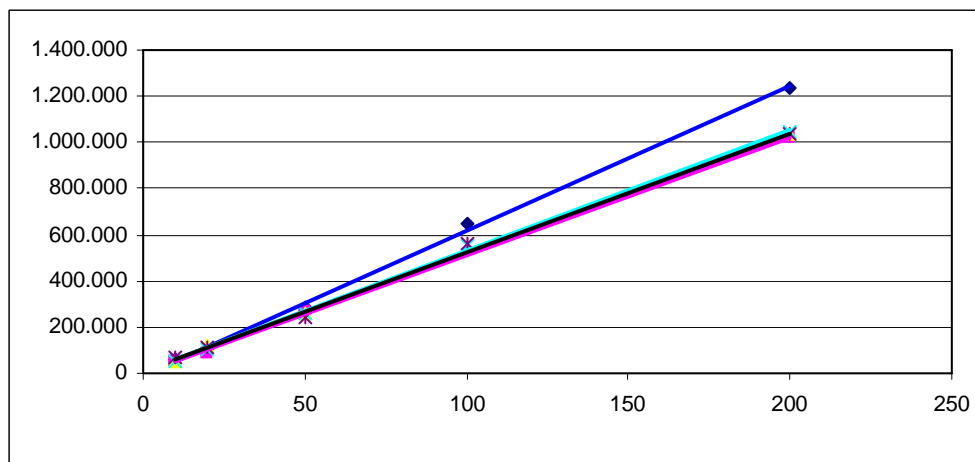
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,011	0,008	0,008	0,008	0,009	0,008	86,8	13,97

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,156	0,140	0,155	0,158	0,169	0,148	77,2	6,33

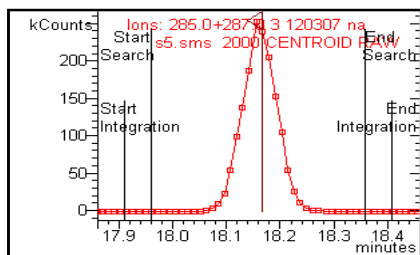
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
31,9
RECUPERACION (%)
77,2
REPRODUCIBILIDAD (%)
14,0
LDC (mg/kg)
0,010

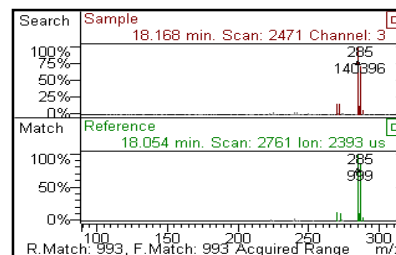


## FENCLORFOS

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
43.497	85.570	240.430	505.740	1.050.352	0,99965	9,49%	5128338	-9676,4
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
40.717	73.450	237.970		999.176	0,99971	14,31%	4857646	-10743,6
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
55.615	110.554	268.193		1.089.065	0,99994	1,58%	5431378	1301,7
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
42.007	87.449	210.202	481.353	948.264	0,99889	7,11%	4692508	-5584,8
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
43.148	91.854	220.966	499.627	972.950	0,99893	6,75%	4879763	-6002,3

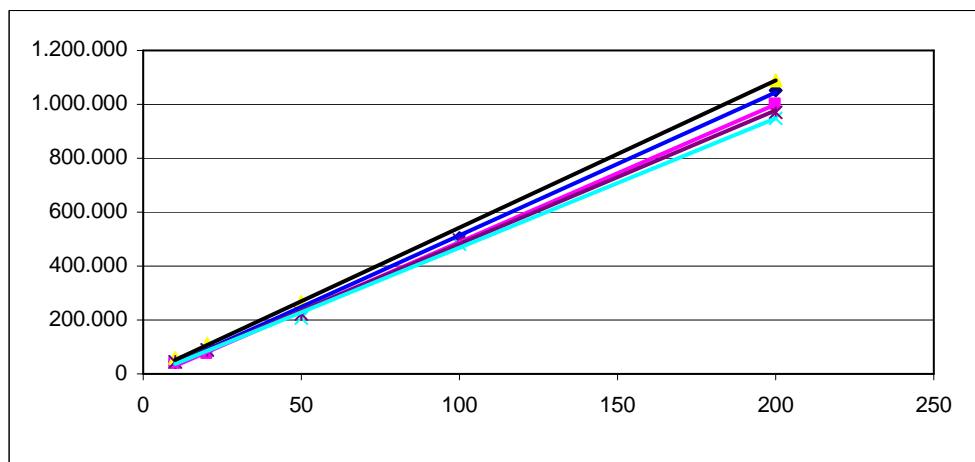
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,012	0,013	0,011	0,010	0,012	0,010	114,4	10,69

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,174	0,176	0,176	0,166	0,178	0,145	85,4	7,42

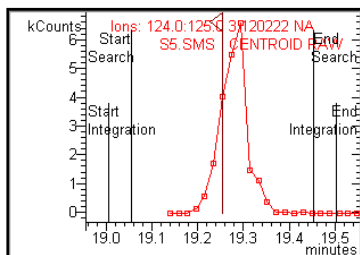
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
27,1
RECUPERACION (%)
85,4
REPRODUCIBILIDAD (%)
10,7
LDC (mg/kg)
0,010

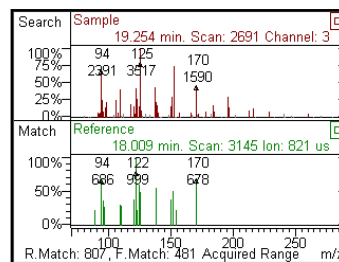


## FENITROTION

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
RECTA 1 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
335	1.081	3.953	6.325	14.073	0,99386	29,81%	76541	-420,7
RECTA 2 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
876	1.413	4.565		21.835	0,999	18,5%	100395	-221,1
RECTA 3 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
712	1.991	4.576		20.129	0,99961	15,51%	104841	-299,5
RECTA 4 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
897	1.851	4.554	10.588	16.843	1,000	3,6%	89534,4	17,1486
RECTA 5 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.041	1.537	3.889	8.796	17.406	0,999	12,2%	82101,0	152,4870

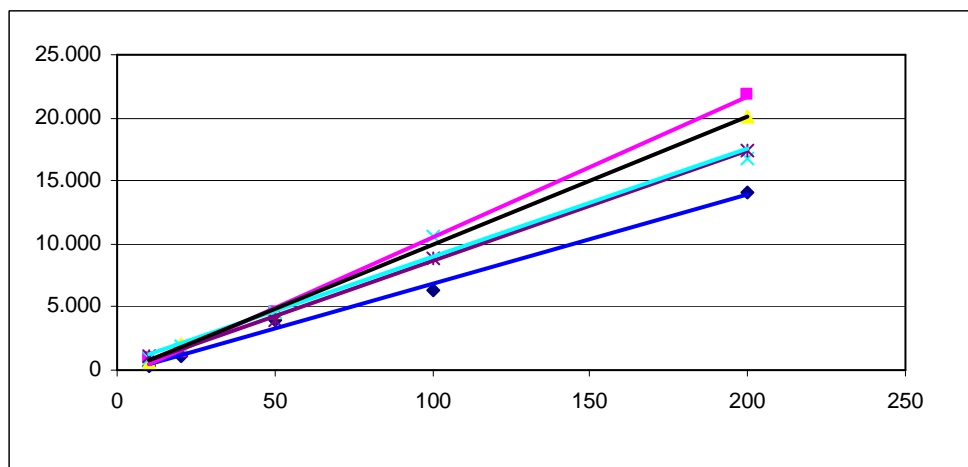
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,008	0,009	0,009	0,004	0,009	0,005	74,8	30,69

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,130	0,177	0,153	0,138	0,168	0,152	78,0	11,53

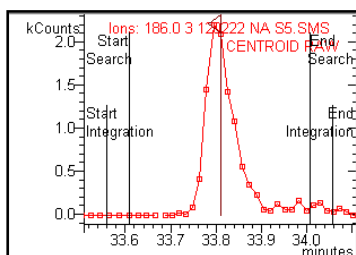
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
> 50
RECUPERACION (%)
74,8
REPRODUCIBILIDAD (%)
> 20
LDC (mg/kg)
no validado

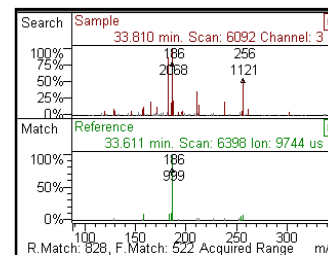


## FENOXICARB

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)				
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
344	753	2.203	3.716	7.084	0,99506	10,71%	39643	-42,6	
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
367	817	2.547		8.614	0,996	14,9%	48258	-114,0	
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
518	927	2.528		9.160	0,99912	6,35%	47444	35,7	
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
363	720	1.974	4.010	7.587	0,999	5,5%	39772,3	-40,1108	
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
289	794	1.518	4.161	7.001	0,986	14,2%	38151,1	-74,1396	

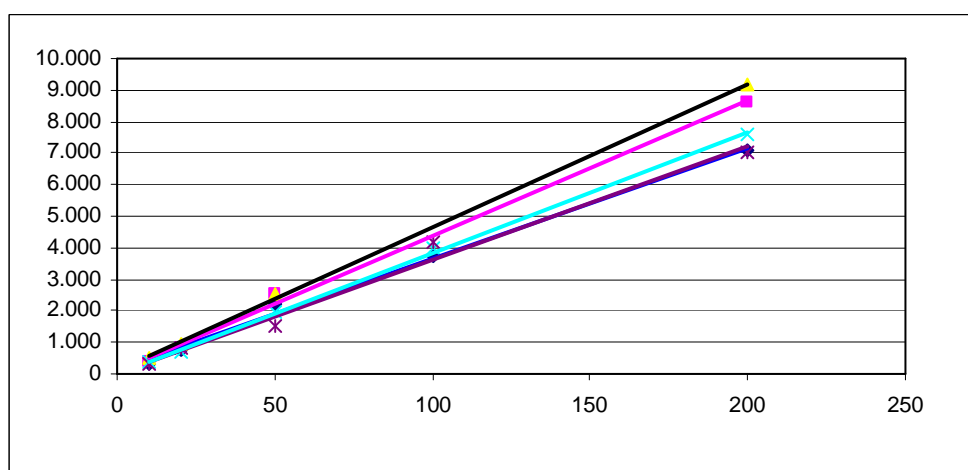
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC					10 ppb			
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD	
0,010	0,007	0,002	0,011	0,009	0,000	65,8	69,32	

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR					200 ppb			
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD	
0,105	0,129	0,103	0,141	0,002	0,150	53,1	51,30	

### RESULTADOS

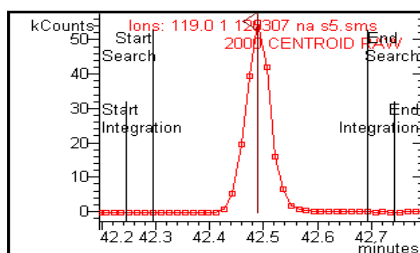
INCERTIDUMBRE (%)
> 50
RECUPERACION (%)
53,1
REPRODUCIBILIDAD (%)
> 20
LDC (mg/kg)
no validado



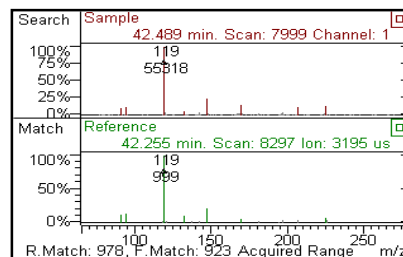


## FENVALERATO

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
RECTA 1 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
5.914	11.794	32.490	67.965	137.628	0,99988	7,71%	682485	-1098,6
RECTA 2 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
5.392	9.607	30.903		118.506	0,999	11,0%	595014	-839,8
RECTA 3 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
6.805	13.550	29.668		125.316	0,99952	6,46%	611913	762,3
RECTA 4 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
7.262	12.803	32.471	75.711	152.350	0,99857	8,60%	721859	-341,1
RECTA 5 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
6.932	15.323	36.749	81.085	148.460	0,99685	6,12%	780930	-784,7

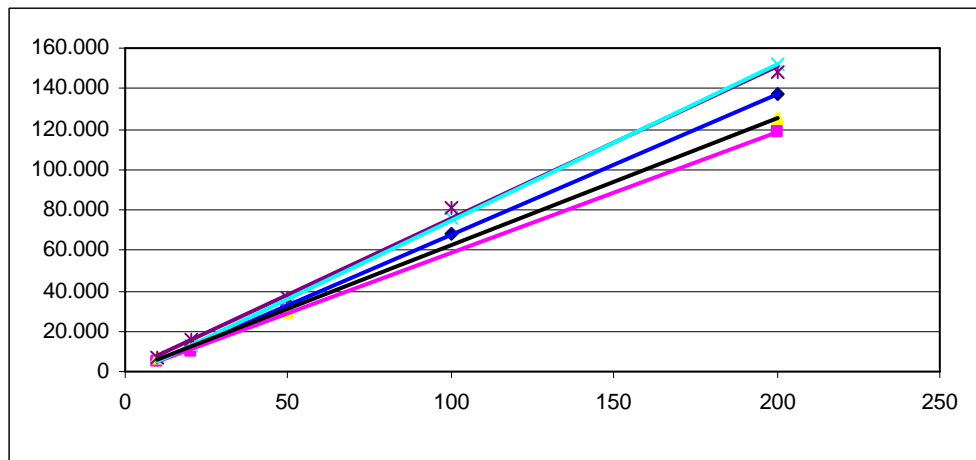
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,012	0,010	0,009	0,009	0,010	0,011	102,3	11,50

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,170	0,171	0,169	0,202	0,176	0,198	91,0	8,27

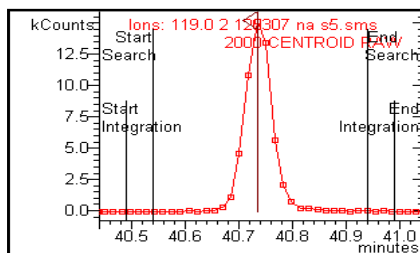
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
23,1
RECUPERACION (%)
91,0
REPRODUCIBILIDAD (%)
11,5
LDC (mg/kg)
Fenvalerato mas Esfenvalerato
0,020

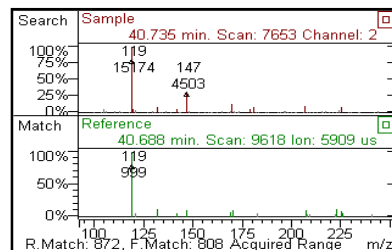


## FLUCITRINATO

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1 06/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.902	4.124	10.391	23.417	52.199	0,99680	13,69%	246914	-643,2
<b>RECTA 2 08/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.555	3.168	10.366		44.176	1,000	19,4%	221929	-773,4
<b>RECTA 3 10/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
2.260	4.336	9.412		38.778	0,99970	7,52%	193429	342,0
<b>RECTA 4 29/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
2.148	4.209	10.741	22.109	41.785	0,99911	2,67%	219317	-66,2
<b>RECTA 5 01/03/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
2.233	5.119	11.224	24.443	47.848	0,99942	5,76%	247188	-176,7

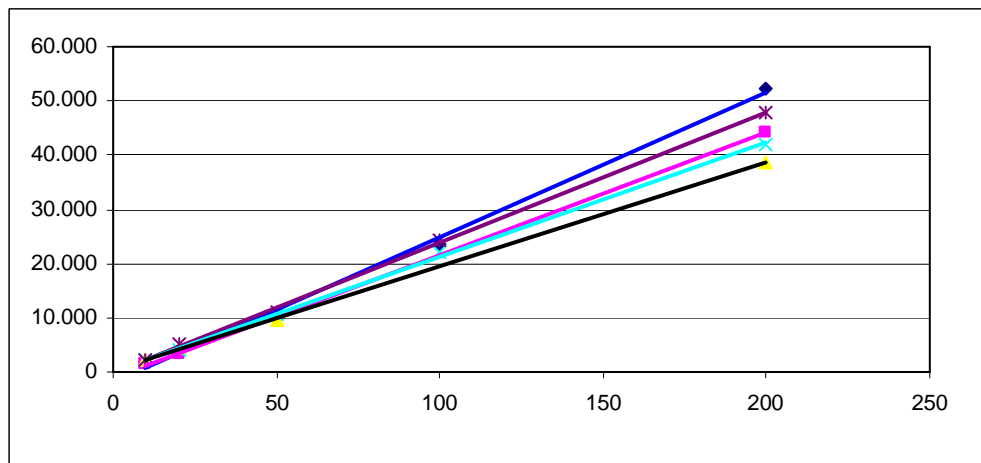
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,012	0,011	0,010	0,010	0,011	0,012	112,8	8,13

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,142	0,176	0,180	NO VAL	0,193	0,198	91,2	12,35

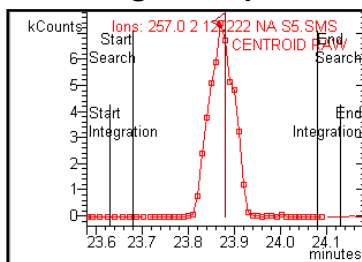
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
26,7
RECUPERACION (%)
91,2
REPRODUCIBILIDAD (%)
12,4
LDC (mg/kg)
0,010

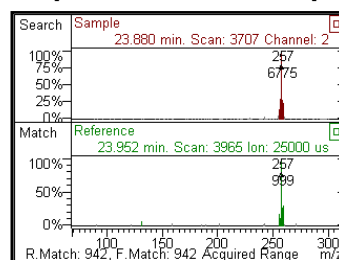


## FOLPET

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



## LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1 06/02/2012</b>					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
895	2.265	7.062	13.345	23.605	0,99234	18,36%	136053	-444,3
<b>RECTA 2 08/02/2012</b>					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
740	2.066	7.121		20.194	0,986	17,8%	126426	-479,8
<b>RECTA 3 10/02/2012</b>					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
665	2.062	6.187		20.129	0,99498	24,04%	119465	-473,3
<b>RECTA 4 29/02/2012</b>					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
288	674	4.877	13.420	23.763	0,989	59,3%	124516,7	-1118,1400
<b>RECTA 5 01/03/2012</b>					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
342	661	4.580	13.044	22.782	0,987	56,3%	118374,0	-1006,0700

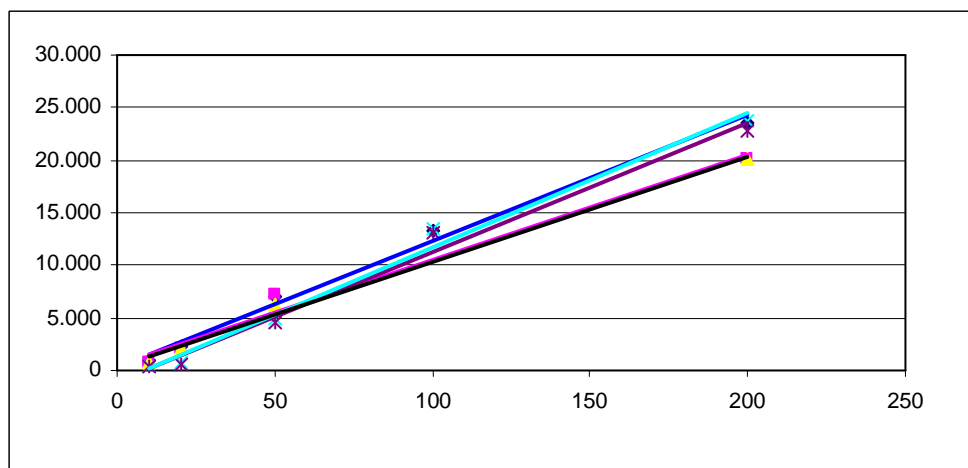
## RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC					10 ppb		
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,009	0,011	0,011	0,011	0,011	0,011	107,7	7,65

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR					200 ppb		
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,128	0,149	0,154	0,161	0,162	0,171	77,9	9,63

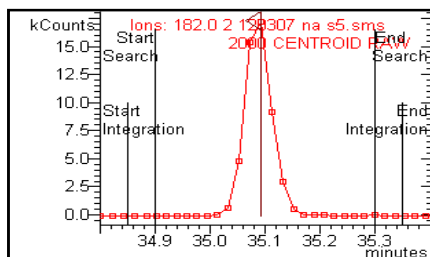
## RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
> 50
RECUPERACION (%)
77,9
REPRODUCIBILIDAD (%)
> 20
LDC (mg/kg)
no validado

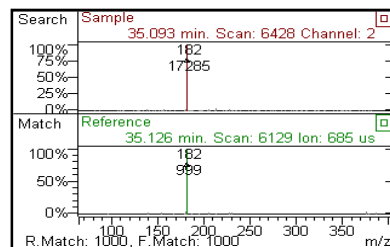


## FOSALON

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.746	3.145	12.517	22.411	50.427	0,99688	20,77%	244962	-879,4
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
2.035	3.582	12.468		51.916	1,000	17,2%	251982	-657,4
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
2.707	4.758	13.182		50.446	0,99976	5,55%	251203	119,5
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.881	4.874	11.855	24.659	47.919	0,99939	10,71%	252400	-557,9
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
2.466	4.777	12.382	25.180	51.992	0,99980	3,39%	254512	-128,7

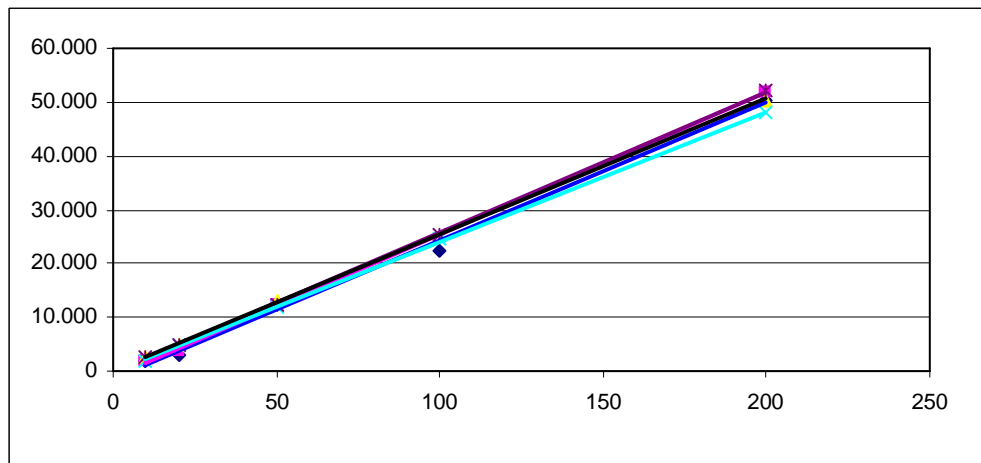
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,011	0,009	0,008	0,009	0,011	0,009	95,7	12,89

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,142	0,185	0,142	0,153	0,166	0,154	79,1	10,43

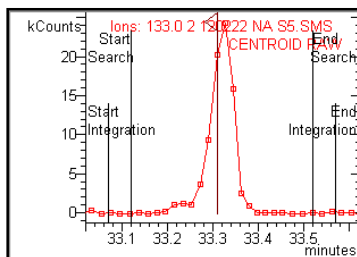
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
31,9
RECUPERACION (%)
79,1
REPRODUCIBILIDAD (%)
12,9
LDC (mg/kg)
0,010

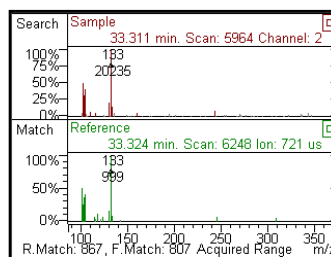


## FOSMET

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



## LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1 06/02/2012</b>					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200	0,99771	9,15%	269062	-527,7
2.429	3.501	14.593	26.602	54.364				
<b>RECTA 2 08/02/2012</b>					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200	1,000	6,2%	353884	-429,4
3.138	6.442	17.910		69.258				
<b>RECTA 3 10/02/2012</b>					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200	0,99837	11,44%	397600	-794,6
3.107	7.269	20.613		72.992				
<b>RECTA 4 29/02/2012</b>					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200	0,996	7,7%	407483,0	-598,3050
3.425	7.732	19.671	42.473	75.900				
<b>RECTA 5 01/03/2012</b>					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200	0,997	7,6%	428553,3	386,2690
4.858	8.236	20.706	47.026	86.454				

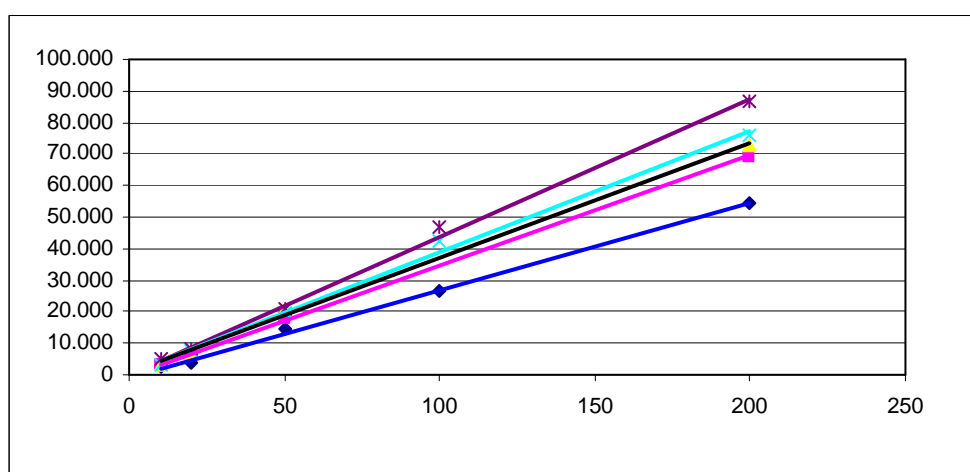
## RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,009	0,009	0,008	0,008	0,006	0,005	75,1	21,91

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,141	0,125	0,114	0,100	0,103	0,055	53,2	27,56

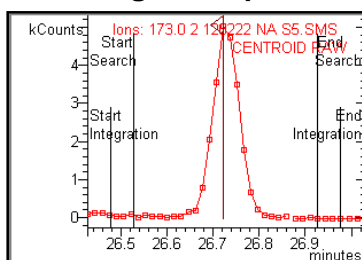
## RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
> 50
RECUPERACION (%)
53,2
REPRODUCIBILIDAD (%)
> 20
LDC (mg/kg)
no validado

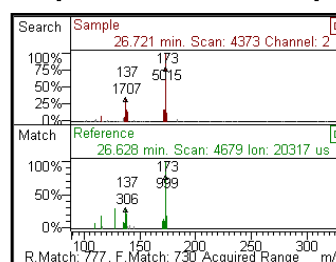


## IMAZALIL

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)				
<b>RECTA 1 06/02/2012</b>									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
568	1.270	3.923	7.043	13.859	0,99804	11,98%	73988	-170,1	
<b>RECTA 2 08/02/2012</b>									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
852	1.569	4.080		15.135	1,000	5,1%	76802	78,5	
<b>RECTA 3 10/02/2012</b>									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
890	1.648	3.917		13.985	0,99958	10,00%	72009	180,8	
<b>RECTA 4 29/02/2012</b>									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
750	1.451	3.949	7.373	13.692	0,998	5,2%	72885,8	23,0809	
<b>RECTA 5 01/03/2012</b>									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
823	1.424	3.278	7.323	13.869	0,998	8,6%	67549,1	129,0390	

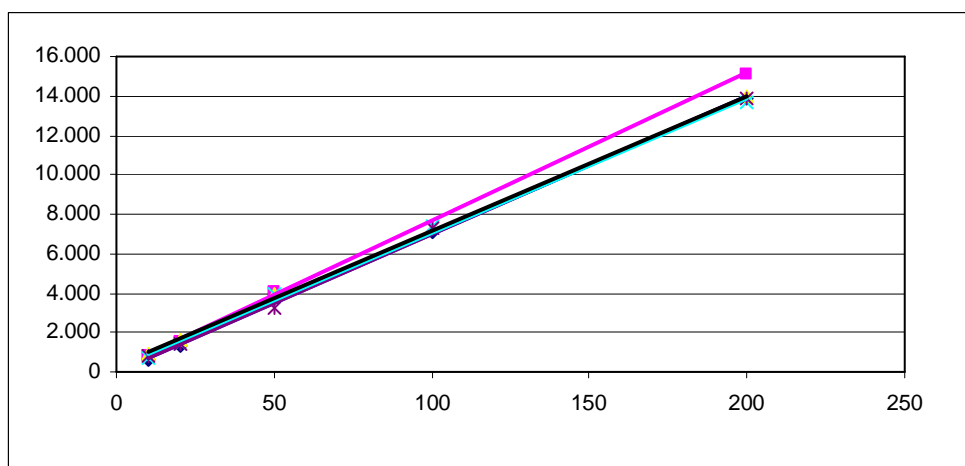
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,009	0,010	0,009	0,010	0,009	0,009	93,3	5,53

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,149	0,160	0,153	0,176	0,191	0,189	84,8	10,76

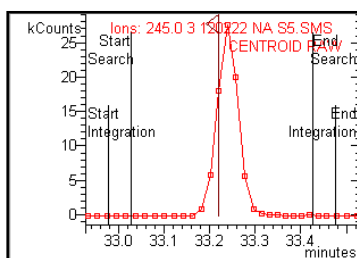
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
27,7
RECUPERACION (%)
84,8
REPRODUCIBILIDAD (%)
10,8
LDC (mg/kg)
0,010

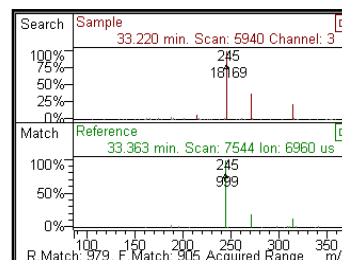


## IPRODIONA

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)				
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
3.486	6.986	20.142	47.931	101.208	0,99839	18,01%	477785	-1581,6	
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
3.547	7.139	20.604		79.976	1,000	7,9%	408978	-618,7	
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
4.031	7.344	17.267		74.480	0,99941	6,41%	354736	416,2	
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
3.706	7.106	17.349	37.459	69.798	0,998	3,7%	357324,3	92,3986	
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
3.908	8.323	17.438	39.970	78.569	0,998	6,5%	388233,6	81,2961	

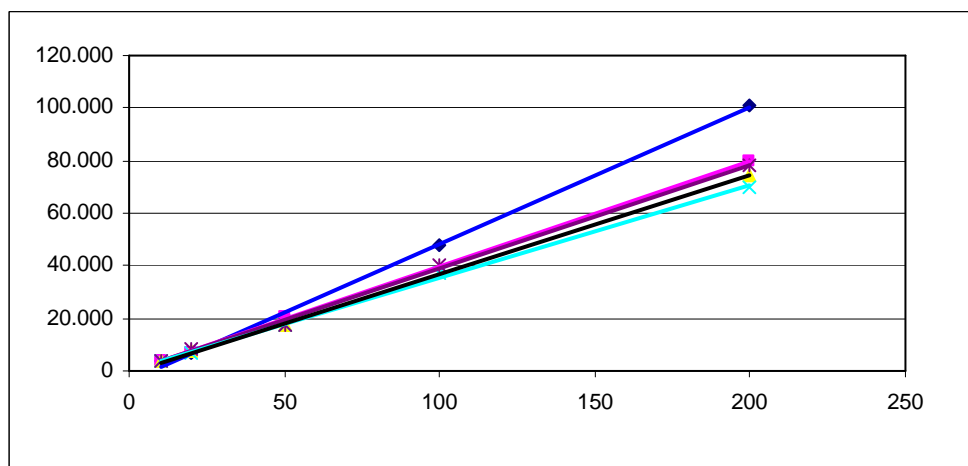
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,009	0,008	0,008	0,008	0,008	0,006	79,0	12,55

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,119	0,126	0,145	0,125	0,151	0,134	67,3	9,35

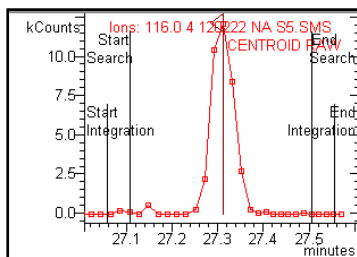
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
> 50
RECUPERACION (%)
67,3
REPRODUCIBILIDAD (%)
12,6
LDC (mg/kg)
no validado

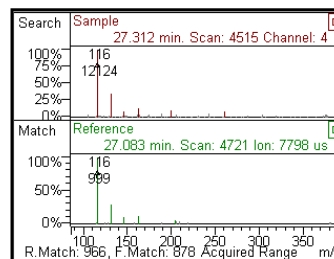


## KRESOXIM METILO

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1 06/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.120	2.997	9.267	22.839	50.093	0,99796	30,92%	245850	-1436,8
<b>RECTA 2 08/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
533	1.266	8.215		42.781	0,999	63,7%	207690	-1780,5
<b>RECTA 3 10/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.117	3.065	10.744		43.470	0,99950	30,32%	237993	-1287,1
<b>RECTA 4 29/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.452	2.973	9.062	19.753	38.502	0,999	14,7%	202797,9	-636,9560
<b>RECTA 5 01/03/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.890	3.289	8.142	18.350	39.327	0,998	7,5%	187335,3	-63,8680

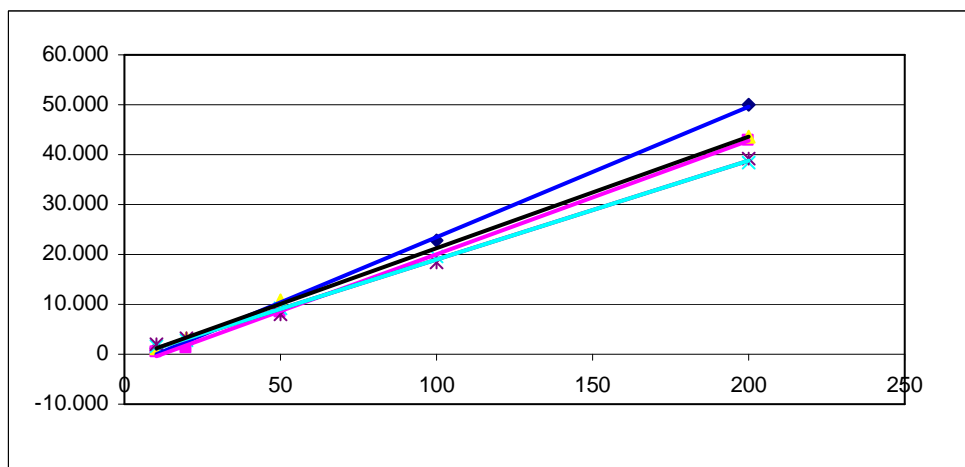
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,012	0,013	0,007	0,011	0,011	0,008	107,0	22,63

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,135	0,163	0,152	0,148	0,158	0,153	78,4	6,34

### RESULTADOS

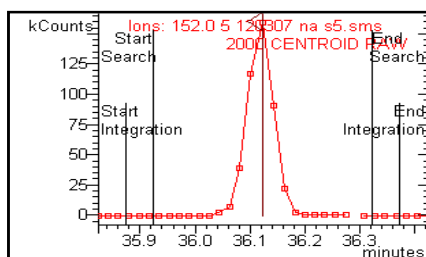
INCERTIDUMBRE (%)
46,0
RECUPERACION (%)
78,4
REPRODUCIBILIDAD (%)
> 20
LDC (mg/kg)
no validado



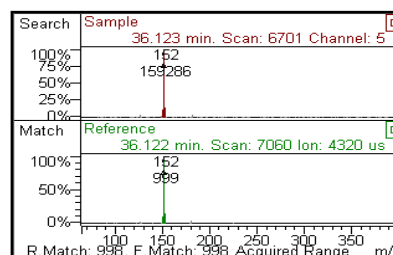


## LAMBDA-CIHALOTRINA

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
RECTA 1 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
18.367	36.442	110.250	222.963	485.832	0,99800	13,06%	2338228	-6057,1
RECTA 2 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
17.967	29.790	104.371		371.923	0,997	13,7%	1912635	-2276,4
RECTA 3 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
19.381	37.279	89.565		402.113	0,99900	5,38%	1910771	-107,8
RECTA 4 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
18.464	40.173	91.780	217.610	432.112	0,99800	8,68%	2121786	-2904,6
RECTA 5 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
22.903	40.428	100.967	214.931	427.610	0,99900	5,36%	2081240	1379,9

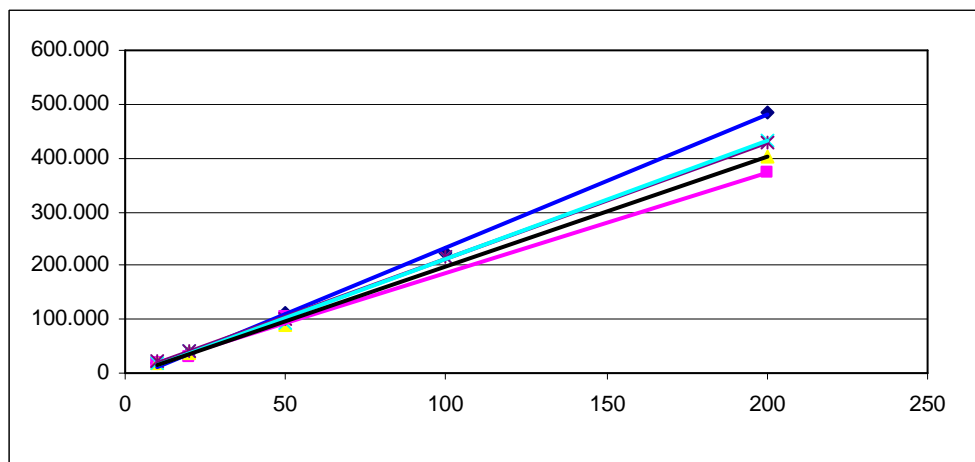
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,010	0,012	0,010	0,011	0,010	0,011	107,6	7,65

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,159	0,181	0,178	0,206	0,204	0,210	95,7	10,64

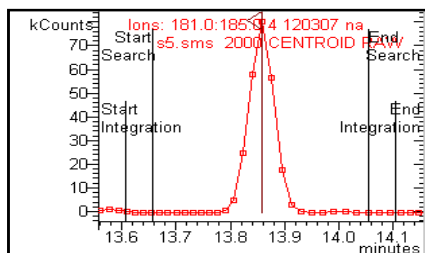
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
21,9
RECUPERACION (%)
95,7
REPRODUCIBILIDAD (%)
10,6
LDC (mg/kg)
0,010

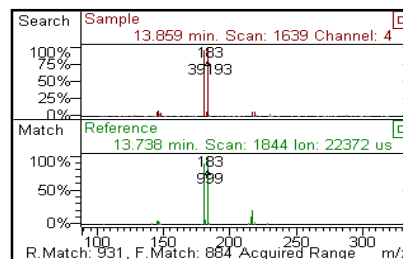


## LINDANO

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



## LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1 06/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
12.028	22.601	63.246	135.097	276.665	0,99975	8,09%	1334229	-1870,2
<b>RECTA 2 08/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
13.776	22.611	68.530		268.148	0,99957	8,95%	1300643	58,8
<b>RECTA 3 10/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
14.030	26.387	62.451		251.584	0,99997	5,55%	1231074	1707,0
<b>RECTA 4 29/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
9.665	20.427	48.832	111.955	212.717	0,99821	6,10%	1067541	-1056,3
<b>RECTA 5 01/03/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
10.465	21.552	56.216	115.454	224.959	0,99963	3,84%	1141313	-997,2

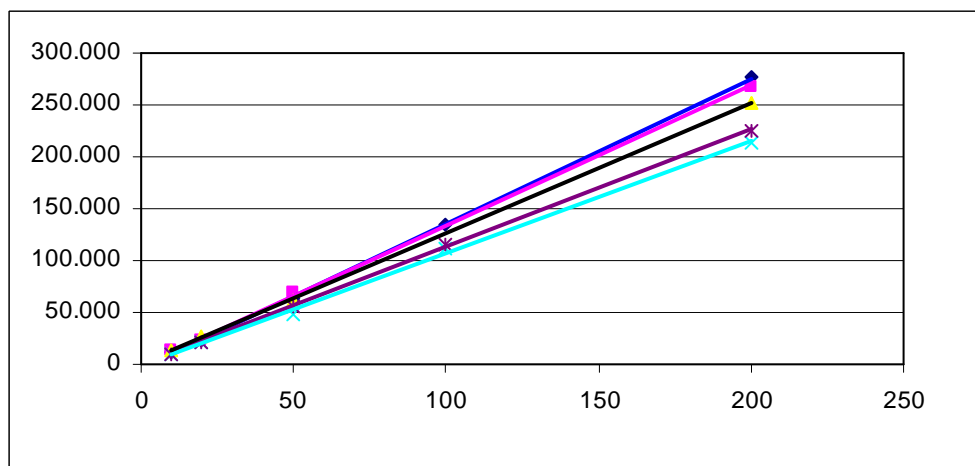
## RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,009	0,011	0,011	0,010	0,011	0,009	102,9	11,7

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,143	0,17	0,185	0,148	0,179	0,178	82,1	10,1

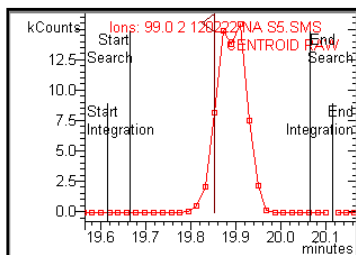
## RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
29,0
RECUPERACION (%)
82,1
REPRODUCIBILIDAD (%)
11,7
LDC (mg/kg)
0,010

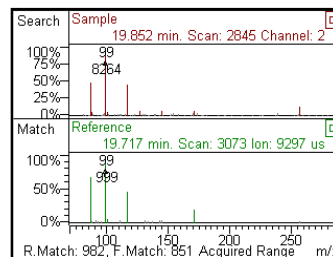


## MALATION

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1 06/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
2.505	4.029	14.845	36.936	93.838	0,98959	32,85%	386208	-1870,5
<b>RECTA 2 08/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
2.723	3.172	12.919		76.500	0,995	34,0%	305459	-868,4
<b>RECTA 3 10/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
2.695	6.906	18.779		96.664	0,99858	23,82%	452813	-1942,9
<b>RECTA 4 29/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
2.562	4.710	13.014	33.047	66.207	0,998	15,7%	310408,2	-758,0370
<b>RECTA 5 01/03/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
2.518	5.302	14.573	32.097	64.949	1,000	11,1%	318327,8	-752,2100

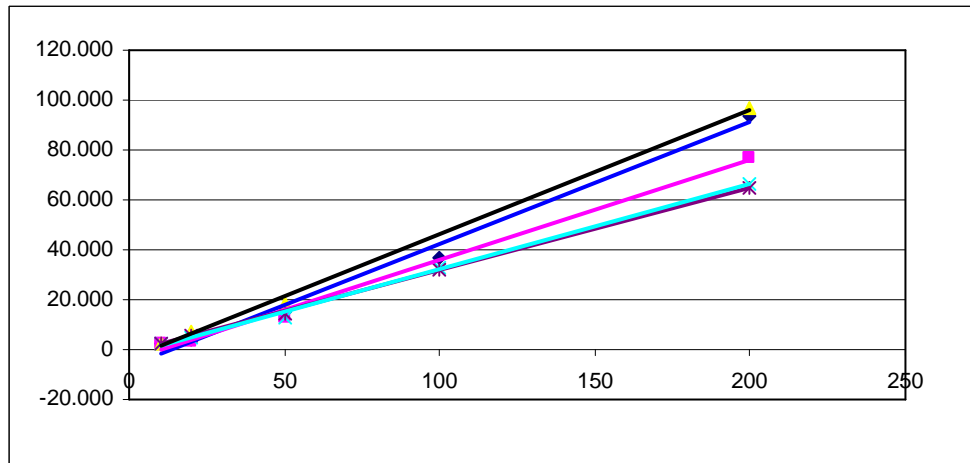
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,010	0,011	0,009	0,010	0,012	0,008	99,7	14,14

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,131	0,162	0,165	0,162	0,180	0,188	82,1	11,92

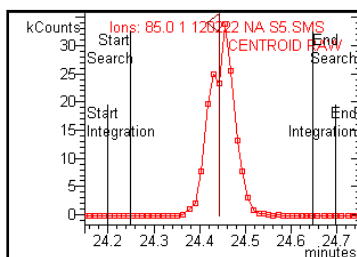
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
31,6
RECUPERACION (%)
82,1
REPRODUCIBILIDAD (%)
14,1
LDC (mg/kg)
no validado

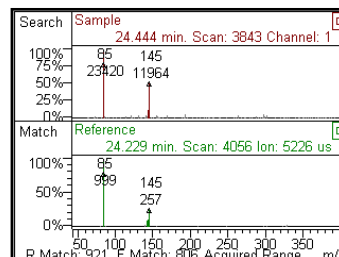


## METIDATION

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



## LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200	0,99876	17,79%	627206	-2069,7
4.619	8.644	28.489	64.140	123.819				
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200	1,000	18,7%	1366597	-4307,8
10.197	19.261	64.230		277.695				
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200	0,99970	5,98%	724295	-840,4
6.427	13.742	33.218		146.171				
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200	0,996	7,6%	536608,9	-373,8210
4.980	10.709	23.095	56.925	105.177				
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200	0,998	6,2%	539291,5	85,0749
5.465	11.240	23.759	56.483	108.019				

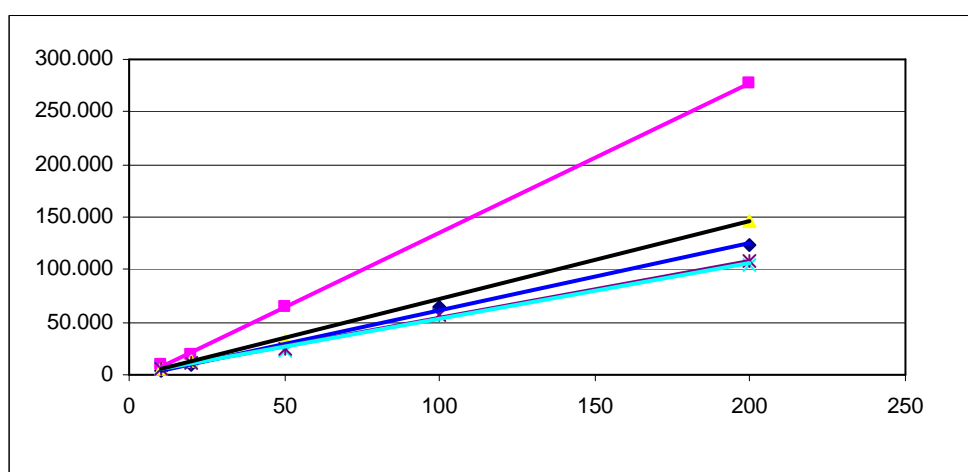
## RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,009	0,008	0,005	0,006	0,008	0,007	72,7	20,54

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,136	0,132	0,116	0,115	0,135	0,114	63,2	8,57

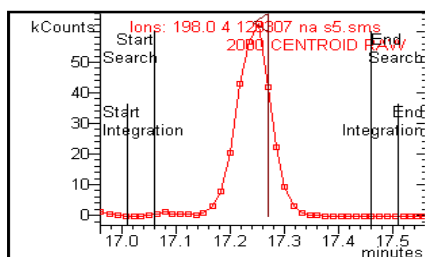
## RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
> 50
RECUPERACION (%)
63,2
REPRODUCIBILIDAD (%)
> 20
LDC (mg/kg)
no validado

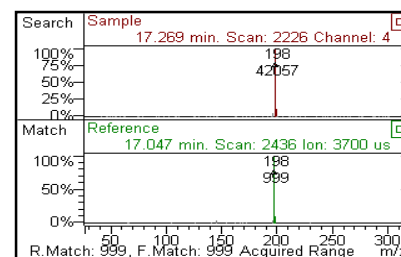


## METRIBUCINA

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
11.483	22.715	66.576	149.855	298.815	0,99934	12,75%	1540741	-3145,5
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
13.949	22.979	68.049		279.066	0,99962	10,43%	1395708	571,1
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
16.860	25.951	64.686		261.886	0,99962	16,49%	1277892	4712,0
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
11.895	25.160	61.331	134.869	250.383	0,99796	3,87%	1361126	-439,3
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
14.980	24.840	59.276	128.171	256.297	0,99926	11,37%	1273001	2959,4

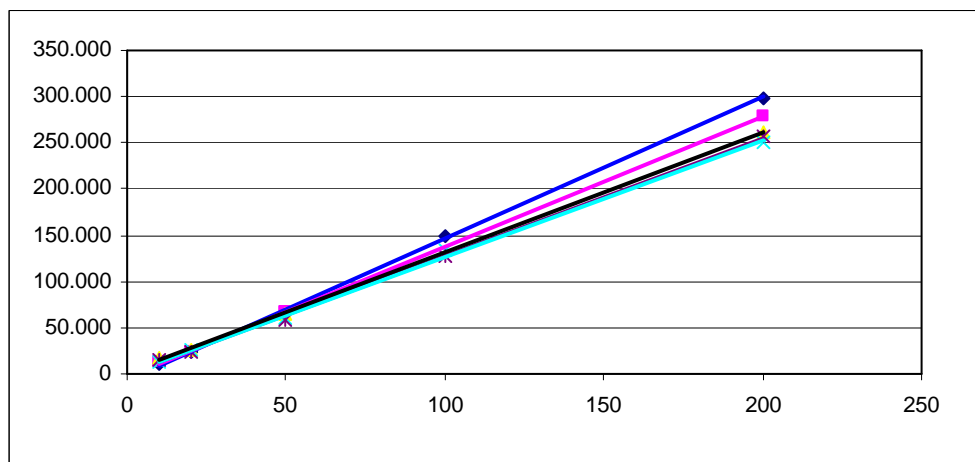
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,010	0,011	0,008	0,008	0,008	0,009	95,9	14,05

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,134	0,153	0,145	0,162	0,170	0,124	78,9	11,65

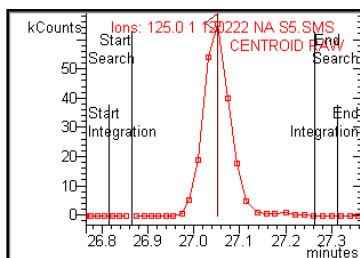
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
33,7
RECUPERACION (%)
78,9
REPRODUCIBILIDAD (%)
14,1
LDC (mg/kg)
0,010

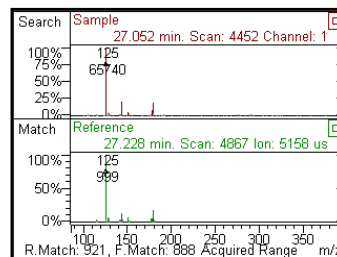


## MICLOBUTANILO

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
9.801	20.052	59.714	131.832	269.569	0,99968	15,70%	1342669	-4261,7
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
9.761	17.739	57.529		184.584	0,995	12,6%	1027024	-736,1
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
13.065	24.462	59.078		233.092	1,00000	4,23%	1177539	1221,1
<b>RECTA 4</b> 23/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
10.818	23.578	57.945	120.420	245.067	1,000	5,5%	1243656,1	-1593,5800
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
12.958	24.872	55.240	126.675	229.560	0,996	6,1%	1188510,1	1012,6200

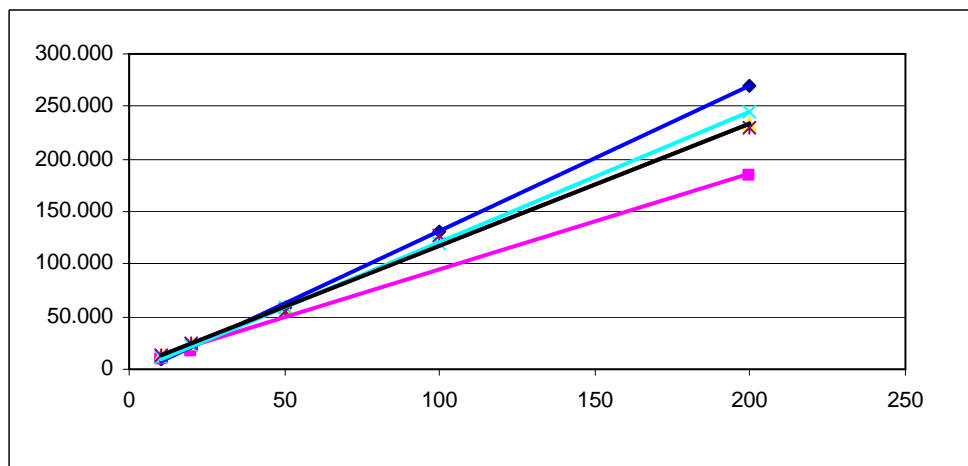
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,010	0,008	0,006	0,008	0,006	0,006	74,8	22,27

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,102	0,115	0,090	0,101	0,111	0,124	54,7	11,19

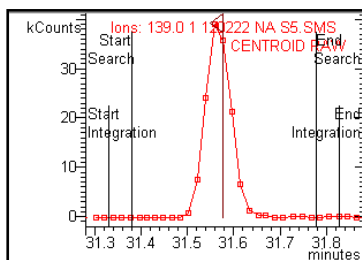
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
> 50
RECUPERACION (%)
54,7
REPRODUCIBILIDAD (%)
> 20
LDC (mg/kg)
no validado

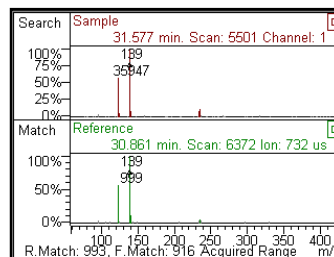


## NUARIMOL

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)				
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
5.152	9.411	30.461	64.401	136.357	0,99924	15,31%	651281	-1795,4	
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
4.696	9.301	30.992		110.978	0,998	14,1%	586273	-1330,6	
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
5.195	11.986	27.058		104.801	0,99980	6,63%	549090	-55,9	
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
6.193	12.540	30.314	64.299	119.487	0,999	2,7%	617500,4	46,0331	
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012									
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b	
6.589	12.601	30.028	61.996	122.011	1,000	3,5%	605753,8	507,2440	

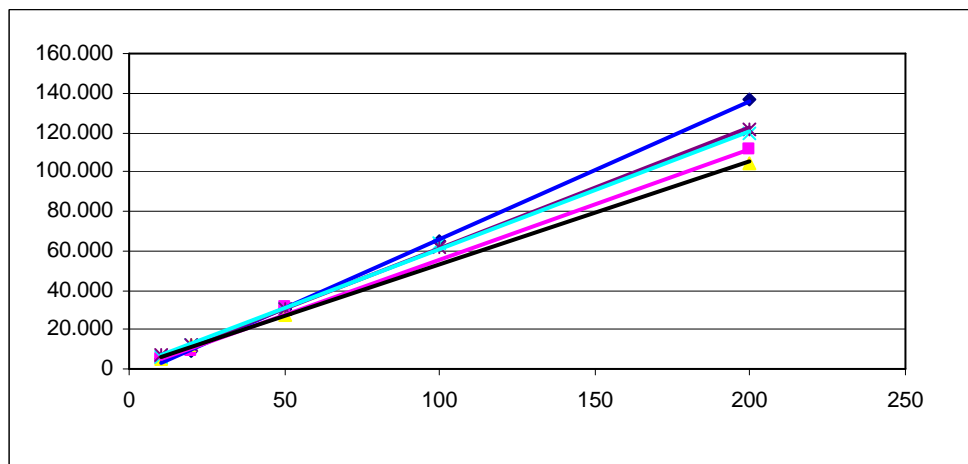
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,009	0,008	0,006	0,006	0,006	0,007	70,3	18,07

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,100	0,107	0,093	0,099	0,117	0,109	52,3	8,20

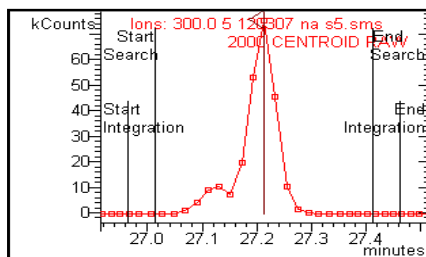
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
> 50
RECUPERACION (%)
52,3
REPRODUCIBILIDAD (%)
18,1
LDC (mg/kg)
no validado

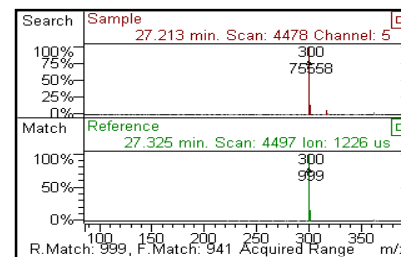


## OXIFLUORFEN

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
RECTA 1 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
9.037	19.619	62.015	126.946	272.993	0,99913	17,96%	1348920	-4991,5
RECTA 2 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
8.785	15.949	54.420		233.297	1,000	18,6%	1141665	-3395,3
RECTA 3 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
9.388	20.678	48.291		208.421	0,99976	5,27%	1047028	-979,6
RECTA 4 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
8.927	23.260	56.686	100.153	221.630	0,99633	10,87%	1139730	-1883,1
RECTA 5 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
10.388	20.251	54.327	108.426	245.550	0,99643	8,25%	1158736	-1573,3

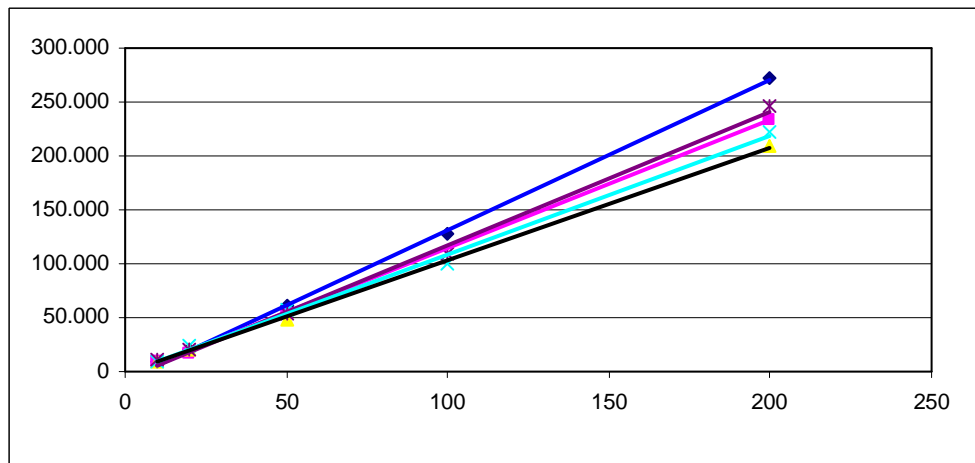
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,011	0,012	0,011	0,012	0,011	0,010	113,3	6,74

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,139	0,171	0,181	0,188	0,172	0,142	83,9	12,30

### RESULTADOS

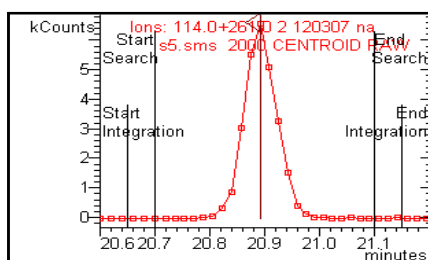
INCERTIDUMBRE (%)
30,8
RECUPERACION (%)
83,9
REPRODUCIBILIDAD (%)
12,3
LDC (mg/kg)
0,010



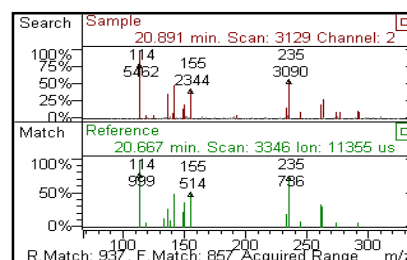


## PARATION ETILO

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
811	1.551	6.450	12.391	27.056	0,99845	25,70%	132853	-620,1
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.127	1.902	7.218		30.216	0,99938	21,35%	146199	-457,3
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.489	2.490	7.372		30.935	0,99968	9,51%	147618	-76,7
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
985	2.145	5.564	12.254	22.021	0,99578	8,26%	117557	-193,5
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.212	2.659	5.029	11.436	24.175	0,99669	9,98%	114700	102,0

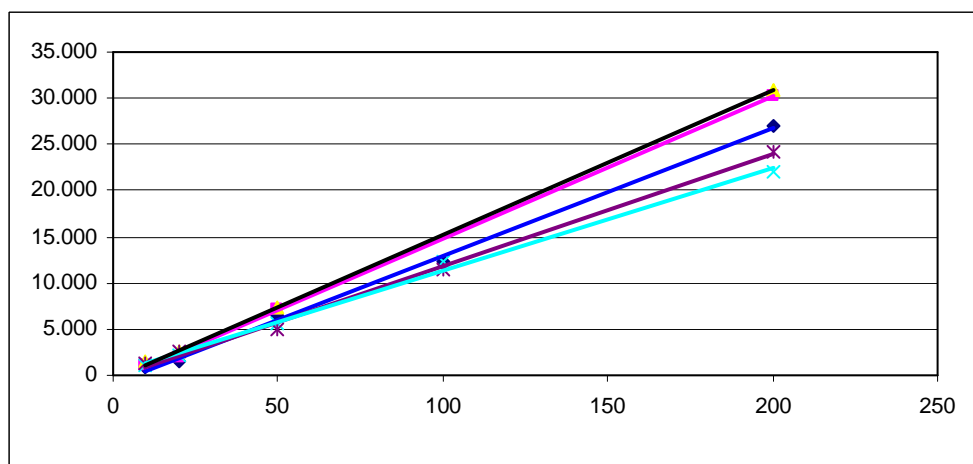
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,010	0,010	0,008	0,009	0,010	0,008	92,4	10,73

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,135	0,153	0,162	0,162	0,172	0,164	79,6	8,10

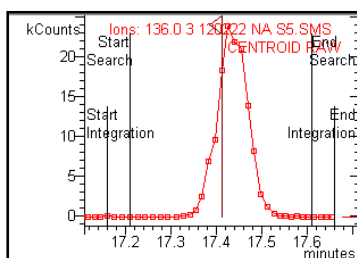
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
28,5
RECUPERACION (%)
79,6
REPRODUCIBILIDAD (%)
10,7
LDC (mg/kg)
0,010

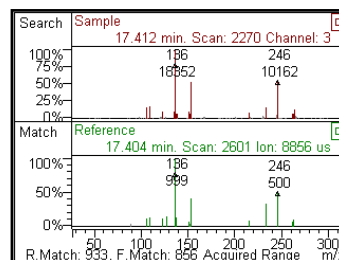


## PARATION METILO

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1 06/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
3.617	6.798	20.648	50.434	100.337	0,99820	18,50%	483777	-1570,1
<b>RECTA 2 08/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
3.181	5.923	20.231		90.059	1,000	19,9%	429328	-1404,9
<b>RECTA 3 10/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
4.453	8.378	23.295		100.417	0,99976	7,89%	483186	-560,2
<b>RECTA 4 29/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
3.707	8.175	20.759	46.444	90.473	0,999	9,2%	457272,6	-907,7050
<b>RECTA 5 01/03/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
4.432	8.501	20.431	42.889	92.514	0,998	4,8%	435424,2	-11,4763

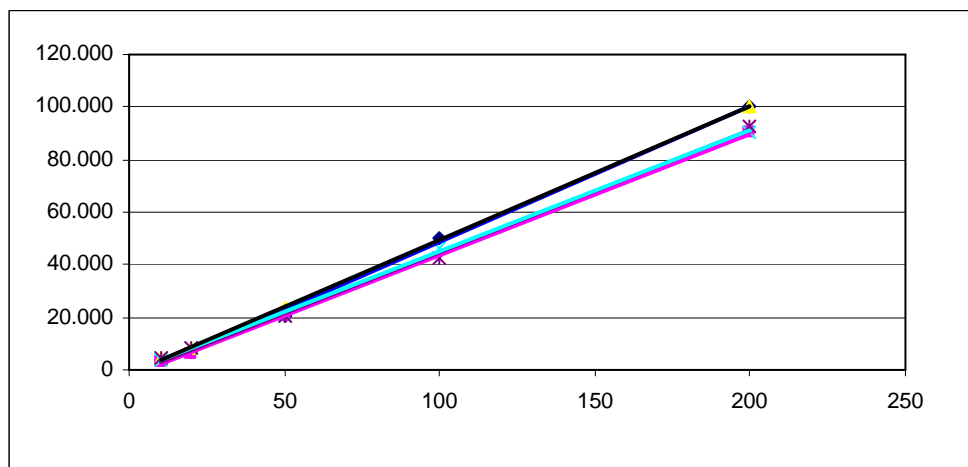
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,012	0,011	0,009	0,008	0,009	0,008	95,7	17,30

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,149	0,133	0,134	0,114	0,140	0,096	64,3	15,13

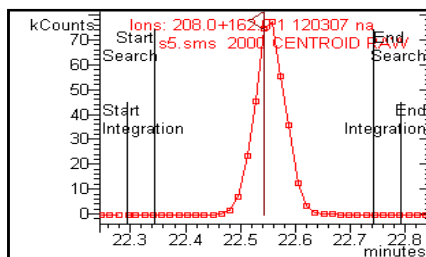
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
> 50
RECUPERACION (%)
64,3
REPRODUCIBILIDAD (%)
17,3
LDC (mg/kg)
no validado

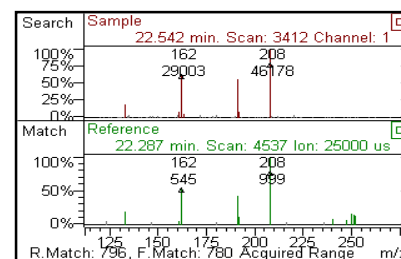


## PENDIMENTALINA

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
9.425	21.111	65.322	146.931	325.049	0,99822	23,01%	1557651	-6997,0
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
10.197	19.261	64.230		277.695	0,99969	18,73%	1366597	-4307,8
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
12.003	23.470	61.641		281.166	0,99942	9,27%	1355314	-2022,8
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
11.467	25.304	64.872	145.330	284.887	0,99934	10,35%	1457263	-3306,2
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
12.270	24.440	61.505	136.714	266.787	0,99928	6,22%	1348627	-1522,2

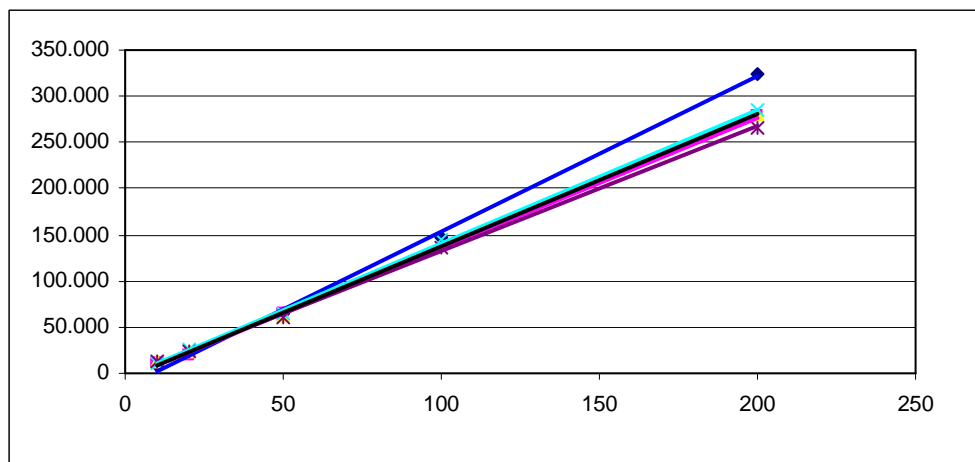
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,011	0,012	0,009	0,010	0,010	0,010	105,4	9,99

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,148	0,174	0,165	0,181	0,185	0,163	86,4	8,00

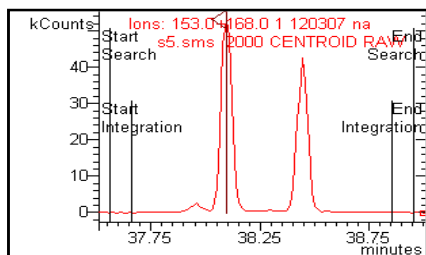
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
22,4
RECUPERACION (%)
86,4
REPRODUCIBILIDAD (%)
10,0
LDC (mg/kg)
0,010

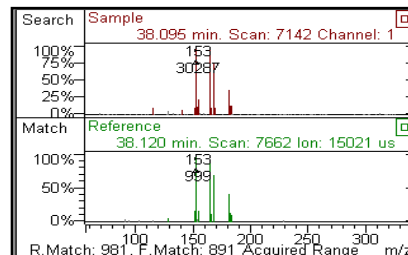


## PERMETRINA

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
14.596	23.656	68.756	149.322	314.372	0,99902	9,79%	1524718	-1684,4
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
13.099	21.630	66.200		250.159	0,999	7,9%	1301955	-471,4
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
14.007	26.998	62.373		234.494	0,99985	7,16%	1249793	1885,5
<b>RECTA 4</b> 23/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
13.723	28.419	66.571	145.211	266.263	0,99780	4,50%	1439010	-336,3
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
17.005	28.305	71.361	143.482	272.877	0,99953	7,19%	1416857	2570,6

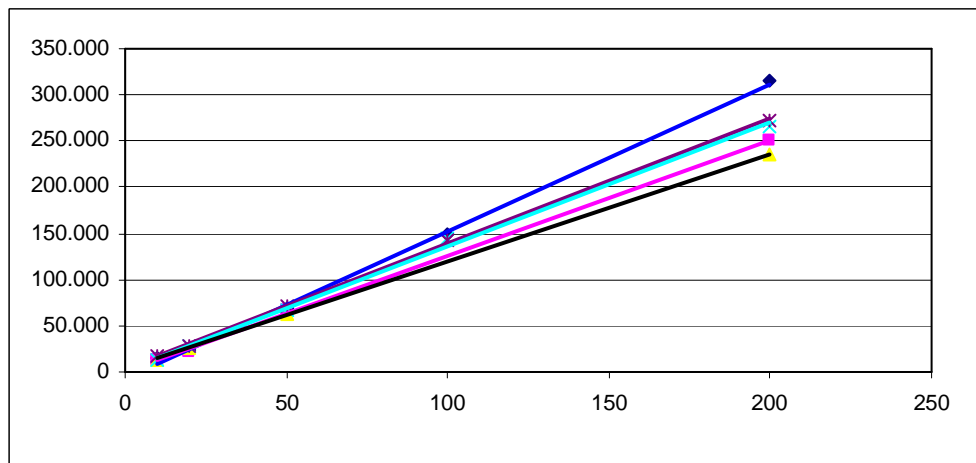
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,011	0,012	0,010	0,011	0,012	0,011	115,6	6,74

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,152	0,176	0,175	0,193	0,204	0,197	94,7	10,41

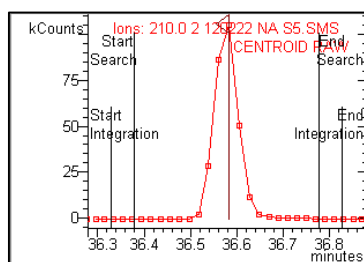
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
22,5
RECUPERACION (%)
94,7
REPRODUCIBILIDAD (%)
10,4
LDC (mg/kg)
0,010

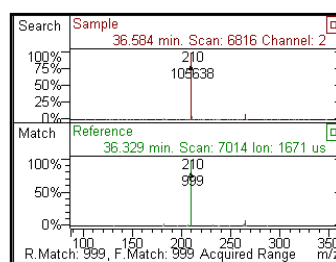


## PIRAZOFOS

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
RECTA 1 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
13.017	23.909	76.858	171.394	328.875	0,99845	16,01%	1679322	-4868,0
RECTA 2 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
11.127	20.703	75.515		264.355	0,997	18,3%	1424204	-3755,4
RECTA 3 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
13.673	28.520	71.190		265.531	0,99966	3,35%	1409962	-221,8
RECTA 4 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
15.050	30.169	75.258	160.556	305.993	0,999	3,5%	1585200,8	-954,1260
RECTA 5 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
16.933	35.670	73.421	159.792	320.201	0,999	6,3%	1599420,5	1304,5600

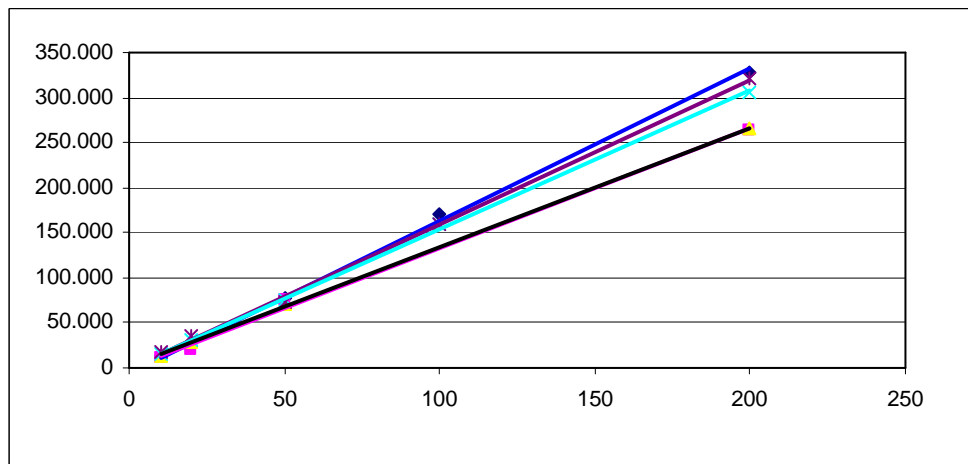
### RECUPERACIONES

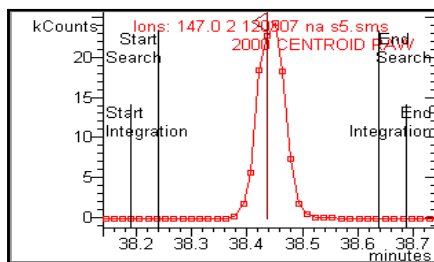
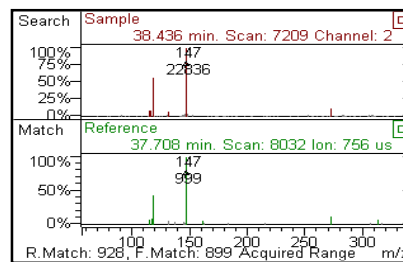
RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,011	0,009	0,008	0,008	0,010	0,007	90,2	16,66

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,132	0,125	0,127	0,129	0,144	0,127	66,7	5,32

### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
> 50
RECUPERACION (%)
66,7
REPRODUCIBILIDAD (%)
16,7
LDC (mg/kg)
no validado



**PIRIDABEN****Cromatograma tipo****Espectro de masas tipo****LINEALIDAD**

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1 06/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
3.147	5.598	17.160	39.699	70.795	0,99977	10,26%	342994	-458,2
<b>RECTA 2 08/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
2.436	4.713	17.186		60.860	0,997	18,2%	321507	-907,1
<b>RECTA 3 10/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
3.342	6.195	14.304		57.969	0,99989	7,25%	282464	514,5
<b>RECTA 4 29/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
3.222	6.635	17.058	36.020	67.348	0,99845	4,16%	348529	-273,6
<b>RECTA 5 01/03/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
3.666	6.855	18.817	37.437	66.854	0,99561	5,34%	356782	56,1

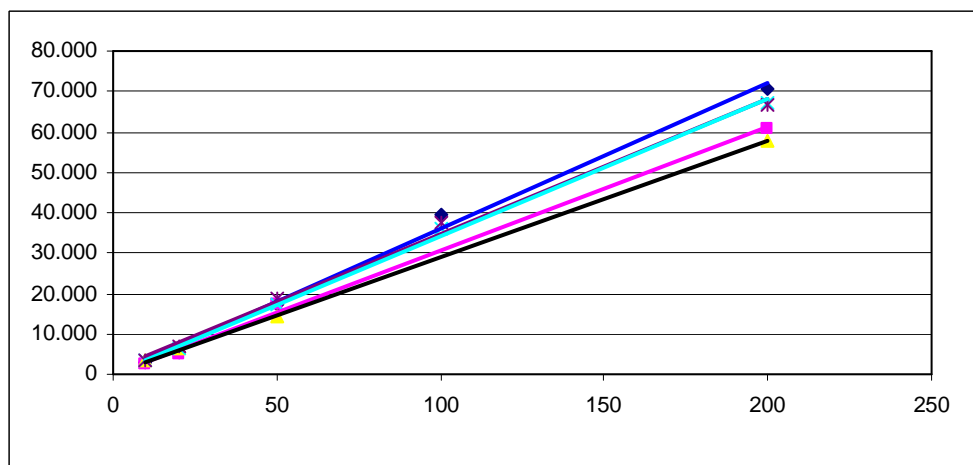
**RECUPERACIONES**

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,012	0,011	0,011	0,009	0,010	0,009	103,3	11,72

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,146	0,138	0,170	0,143	0,185	0,145	77,3	12,07

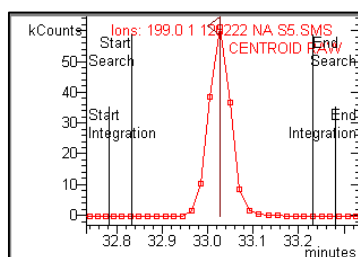
**RESULTADOS**

INCERTIDUMBRE (%)
35,7
RECUPERACION (%)
77,3
REPRODUCIBILIDAD (%)
12,1
LDC (mg/kg)
0,010

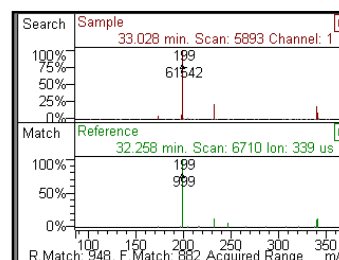


## PIRIDAFENTION

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
6.728	14.718	44.518	92.022	190.497	0,99986	15,31%	958311	-3140,4
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
6.871	13.934	47.428		165.309	0,997	16,7%	899222	-2338,2
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
8.237	17.937	42.756		183.384	0,99985	4,93%	918925	-891,8
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
8.023	14.989	44.469	85.700	176.288	1,000	7,8%	885086,8	-1132,5200
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
8.964	16.382	44.850	93.772	178.077	0,999	5,3%	912221,3	-450,9490

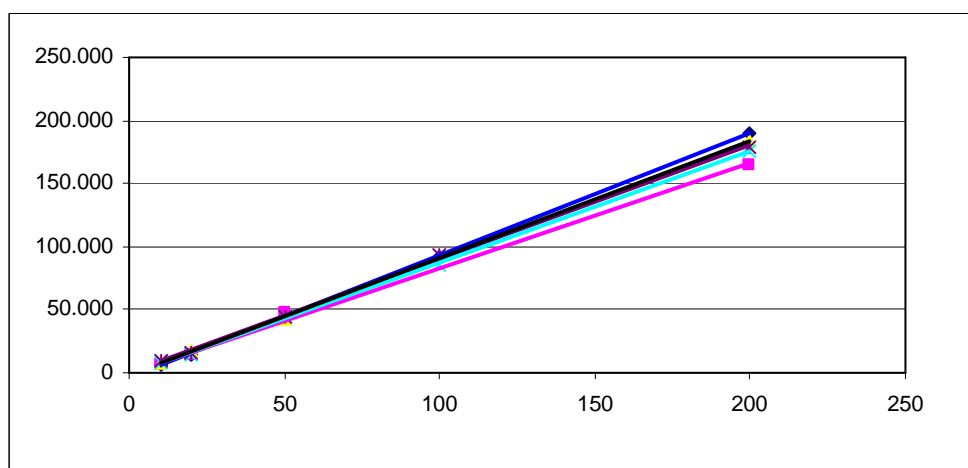
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC					10 ppb		
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,010	0,007	0,007	0,006	0,008	0,006	80,9	20,53

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR					200 ppb		
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,113	0,110	0,108	0,104	0,109	0,101	59,3	4,02

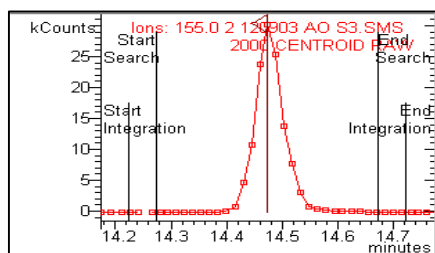
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
> 50
RECUPERACION (%)
59,3
REPRODUCIBILIDAD (%)
> 20
LDC (mg/kg)
no validado

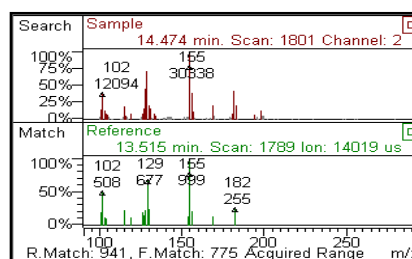


## PIRIMETANIL

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1 06/02/2012</b>					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200	1,000	11,10%	1329986	-3132,6
10.568	22.021	59.792	130.007	268.622				
<b>RECTA 2 08/02/2012</b>					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200	0,999	11,0%	1309491	-500,7
13.462	21.522	67.272	0	266.931				
<b>RECTA 3 10/02/2012</b>					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200	1,000	7,4%	1366791	2457,0
16.215	29.091	71.726	0	267.613				
<b>RECTA 4 29/02/2012</b>					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200	0,997	4,4%	1183547	-127,4
11.903	22.783	56.068	123.846	227.857				
<b>RECTA 5 01/03/2012</b>					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200	0,999	6,3%	1214174	1958,4
14.155	25.866	61.899	124.527	234.788				

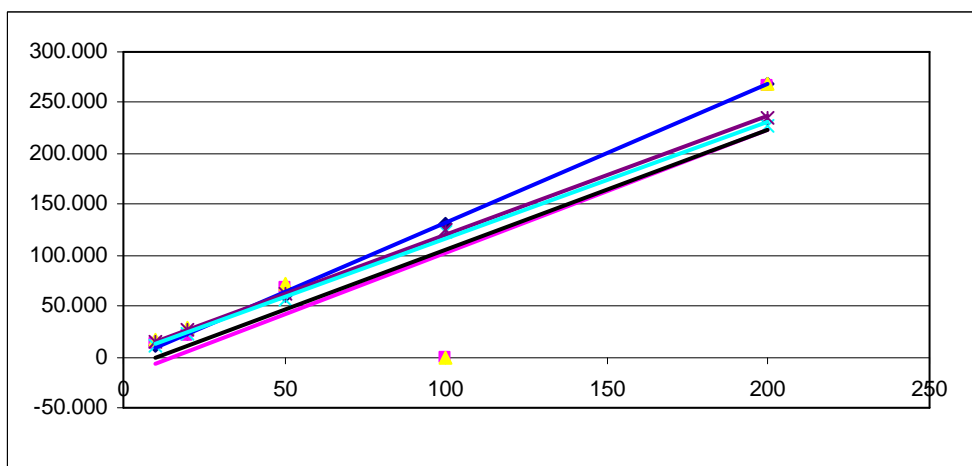
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC					10 ppb		
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,010	0,008	0,008	0,008	0,007	0,007	81	14

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR					200 ppb		
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,139	0,167	0,143	0,120	0,137	0,172	74,4	13,4

### RESULTADOS

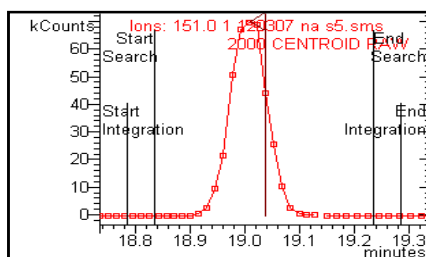
INCERTIDUMBRE (%)
41,9
RECUPERACION (%)
71,4
REPRODUCIBILIDAD (%)
13,7
LDC (mg/kg)
0,010



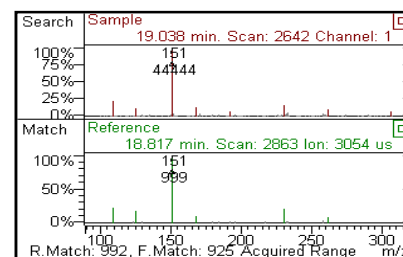


## PIRIMIFOS-METILO

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
15.403	29.142	88.286	183.172	385.788	0,99951	12,67%	1896544	-4556,1
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
14.722	27.515	81.739		327.372	0,99976	9,50%	1654321	-2455,2
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
17.132	33.369	80.005		310.756	0,99998	3,28%	1595011	1252,9
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
14.492	26.878	60.470	137.448	232.599	0,99999	9,00%	1181413	2781,8
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
16.372	30.308	75.445	161.010	294.683	0,99749	4,30%	1542400	682,3

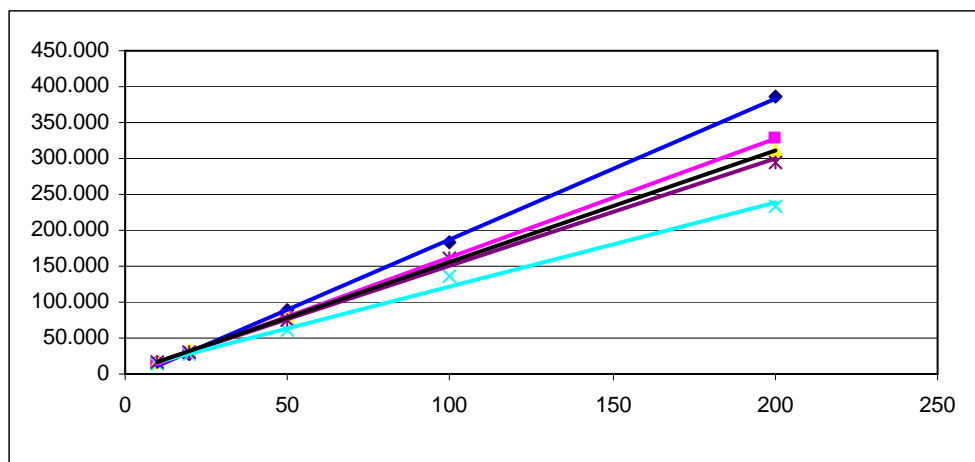
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,011	0,009	0,007	0,008	0,011	0,008	91,6	18,59

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,142	0,139	0,170	0,162	0,177	0,135	78,5	11,53

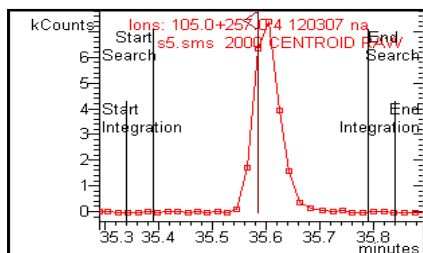
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
38,4
RECUPERACION (%)
78,5
REPRODUCIBILIDAD (%)
18,6
LDC (mg/kg)
0,010

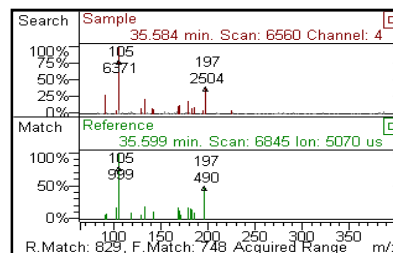


## PIRIPROXIFEN

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1 06/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.275	2.011	5.098	10.650	22.072	0,99917	9,83%	102794	186,4
<b>RECTA 2 08/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
994	1.621	5.254		18.589	0,998	10,9%	94887	-3,7
<b>RECTA 3 10/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.208	1.978	5.455		20.933	0,99975	8,49%	102300	141,5
<b>RECTA 4 29/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
775	2.082	4.598	11.347	19.016	0,99961	12,02%	99560	-166,2
<b>RECTA 5 01/03/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.297	2.674	5.220	10.002	20.346	0,99918	14,06%	101424	345,3

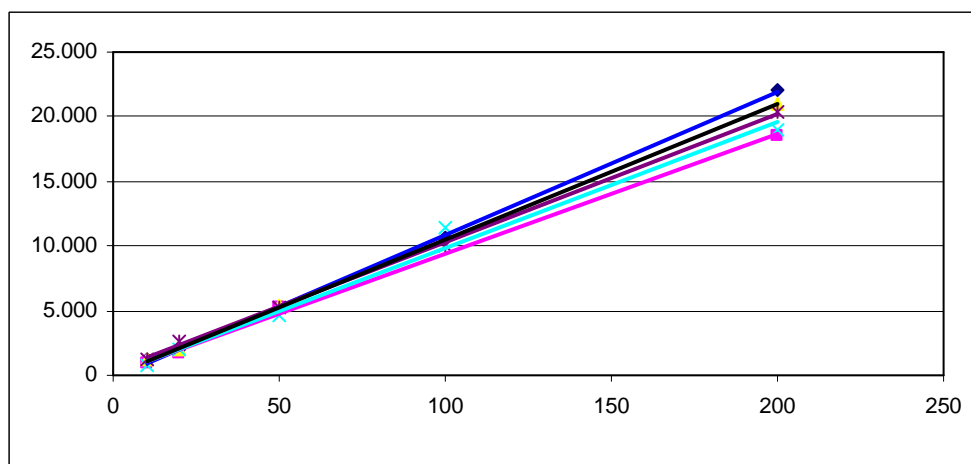
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,011	0,013	0,012	0,011	0,007	0,011	109,0	18,84

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,159	0,194	0,174	0,184	0,150	0,178	87,1	9,36

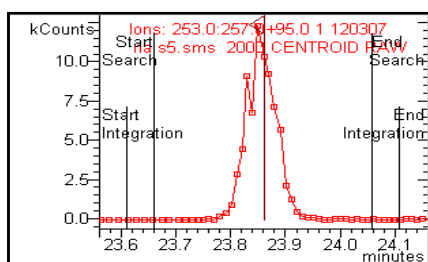
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
39,1
RECUPERACION (%)
87,1
REPRODUCIBILIDAD (%)
18,8
LDC (mg/kg)
0,010

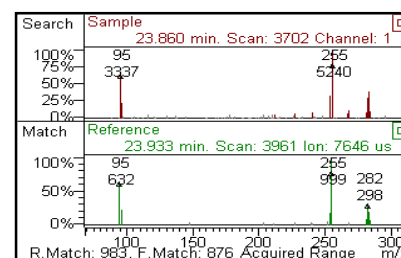


## PROCIMIDONA

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
2.139	4.272	11.457	24.301	50.954	0,99954	7,66%	244499	-375,1
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
2.016	3.872	12.136		42.975	0,99810	10,12%	225385	-284,9
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
2.764	4.429	10.422		43.525	0,99958	13,41%	200905	681,5
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
2.087	4.886	10.225	20.415	43.874	0,99815	7,78%	213880	56,8
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
2.274	4.279	9.100	20.990	39.316	0,99752	8,49%	193271	337,8

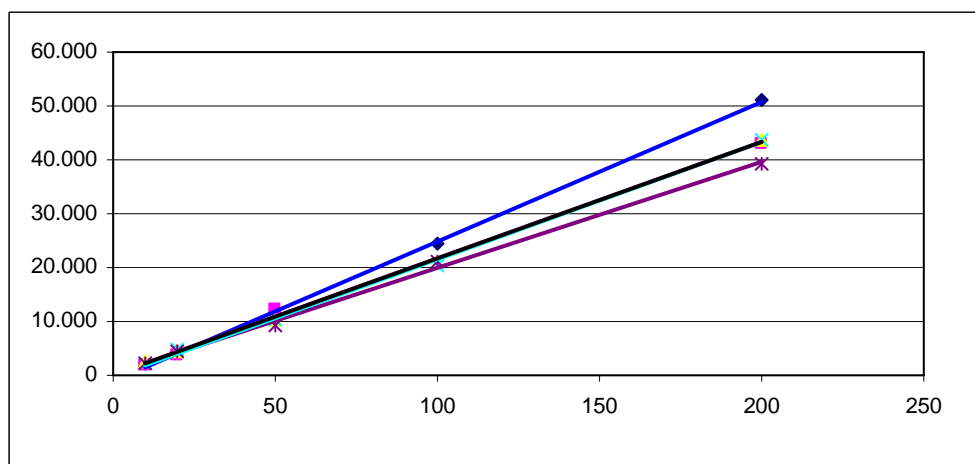
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,011	0,012	0,009	0,010	0,009	0,008	98,0	14,97

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,144	0,156	0,142	0,156	0,162	0,147	75,4	5,27

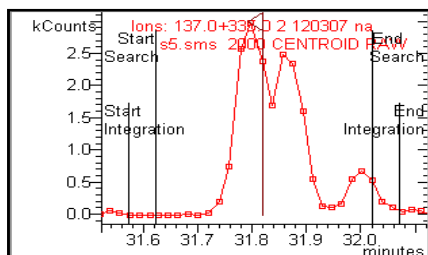
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
30,3
RECUPERACION (%)
75,4
REPRODUCIBILIDAD (%)
16,5
LDC (mg/kg)
0,010

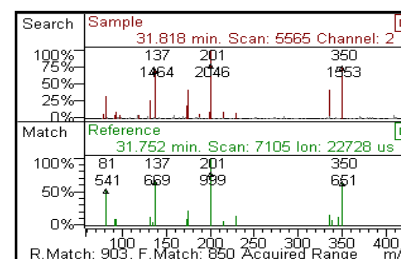


## PROPARGITA

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1 06/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
938	1.390	4.835	11.017	21.891	0,99861	17,62%	104604	-222,7
<b>RECTA 2 08/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
537	1.101	3.776		15.161	1,000	19,2%	76800	-264,8
<b>RECTA 3 10/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
537	1.208	3.987		15.659	0,99953	19,34%	81194	-296,2
<b>RECTA 4 29/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
771	1.543	4.488	9.364	19.129	0,99987	10,78%	94899	-212,0
<b>RECTA 5 01/03/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
836	1.757	4.662	9.133	18.889	0,99979	5,24%	94789	-117,0

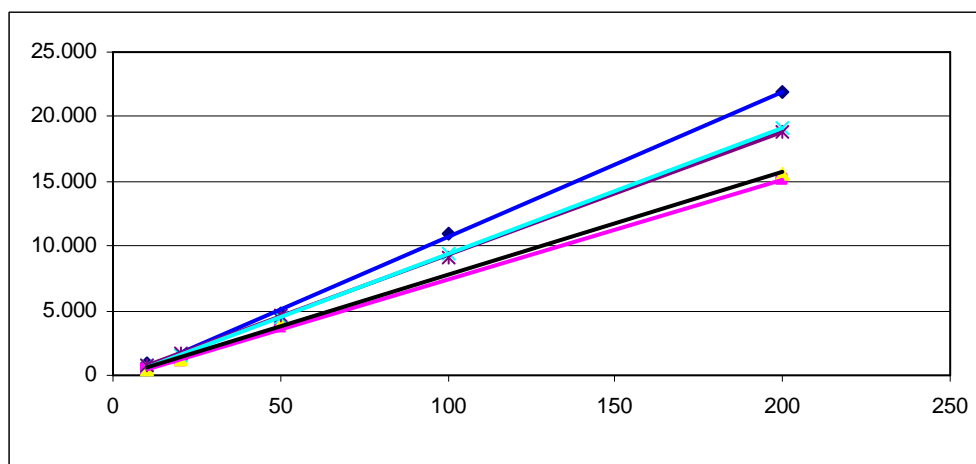
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,012	0,009	0,012	0,010	0,012	0,011	110,9	11,50

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,179	0,221	0,185	0,170	0,194	0,204	96,8	9,57

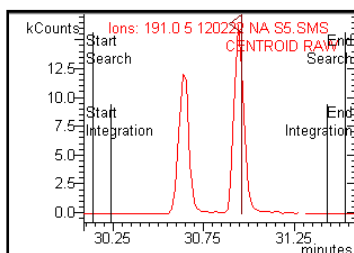
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
26,2
RECUPERACION (%)
96,8
REPRODUCIBILIDAD (%)
11,5
LDC (mg/kg)
0,010

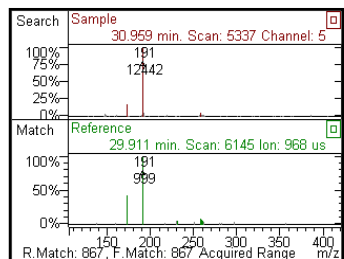


## PROPICONAZOL

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
3.294	6.916	21.130	47.808	95.986	0,99944	18,17%	481631	-1759,2
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
3.702	6.797	20.947		83.462	1,000	10,9%	420461	-687,7
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
4.724	8.382	19.289		92.572	0,99830	8,85%	425227	308,6
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
4.768	8.237	23.331	49.475	85.758	0,999	8,0%	439771,7	233,7640
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
5.155	9.752	22.613	46.765	94.067	1,000	4,1%	466987,3	453,9240

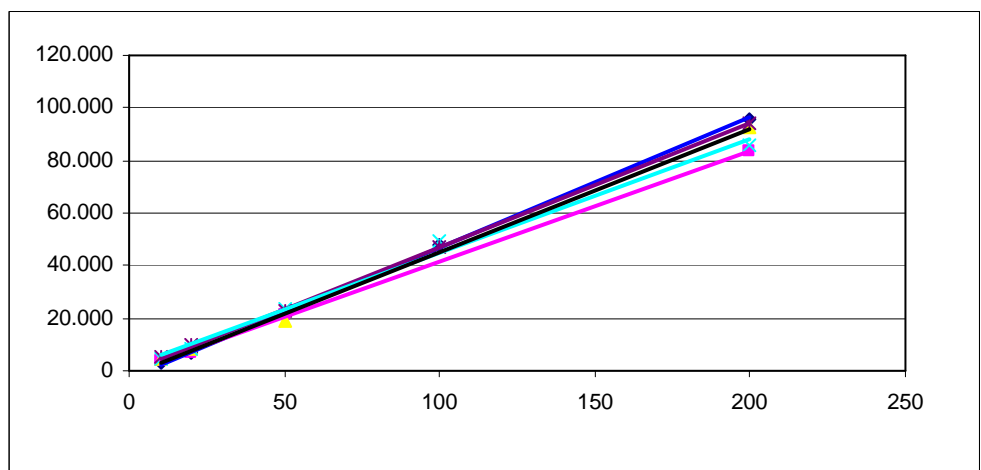
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,010	0,008	0,006	0,009	0,007	0,007	79,6	18,79

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,120	0,132	0,123	0,119	0,152	0,134	66,1	9,57

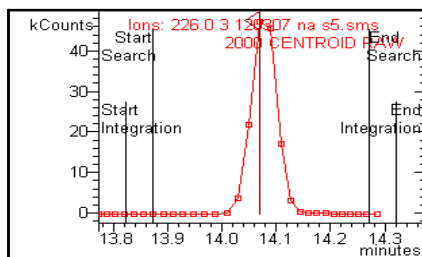
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
> 50
RECUPERACION (%)
66,1
REPRODUCIBILIDAD (%)
18,8
LDC (mg/kg)
no validado

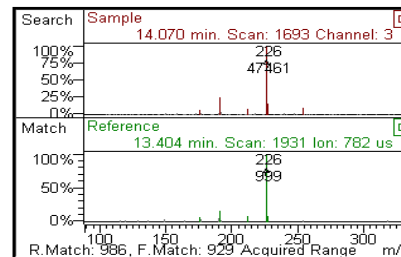


## PROPIZAMIDA

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
6.527	12.161	36.743	84.543	173.534	0,99915	15,58%	827641	-2297,7
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
7.448	13.045	36.542		160.196	0,99955	8,57%	754641	-489,8
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
9.323	17.276	41.101		162.994	0,99998	6,14%	804651	1248,6
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
6.642	14.255	35.738	73.571	142.336	0,99970	3,74%	731245	-613,6
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
7.190	13.329	33.825	70.584	144.457	0,99963	3,74%	697705	27,9

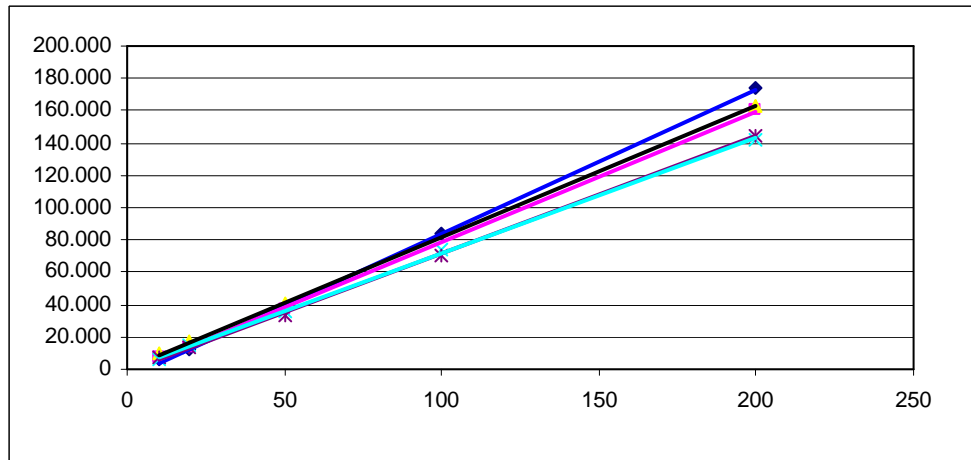
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,010	0,010	0,008	0,009	0,009	0,008	90,4	9,94

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,133	0,138	0,143	0,142	0,149	0,144	71,0	3,86

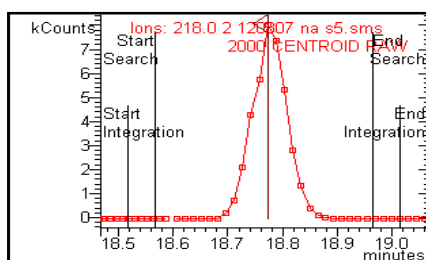
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
34,3
RECUPERACION (%)
71,0
REPRODUCIBILIDAD (%)
9,9
LDC (mg/kg)
0,010

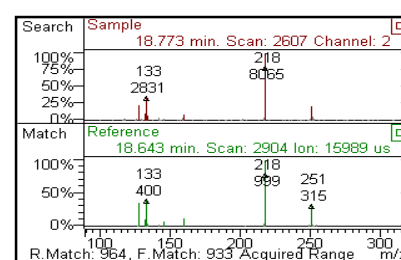


## PROSULFOCARB

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.733	3.287	10.323	23.281	45.755	0,99929	15,77%	235405	-740,3
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.752	3.046	9.376		41.514	0,99971	12,59%	204326	-405,9
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
2.206	4.030	9.375		40.429	0,99962	5,02%	200474	193,0
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.440	3.061	8.261	16.762	32.125	0,99920	7,19%	173595	-277,3
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
1.776	3.187	7.483	15.124	30.722	0,99980	5,80%	154284	233,4

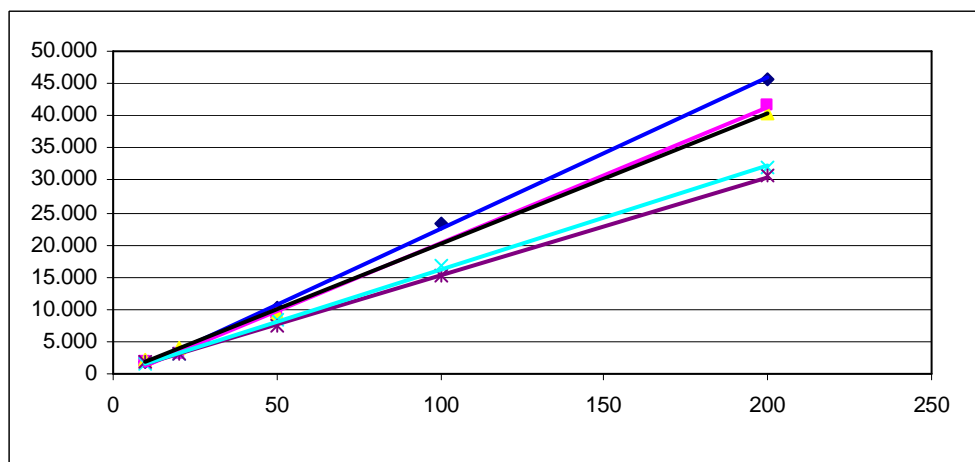
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,010	0,012	0,009	0,010	0,008	0,010	101,6	13,52

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,131	0,128	0,145	0,149	0,160	0,137	73,2	8,49

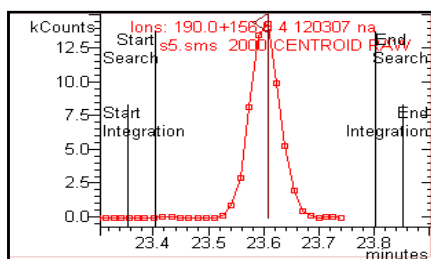
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
35,3
RECUPERACION (%)
73,2
REPRODUCIBILIDAD (%)
13,5
LDC (mg/kg)
0,010

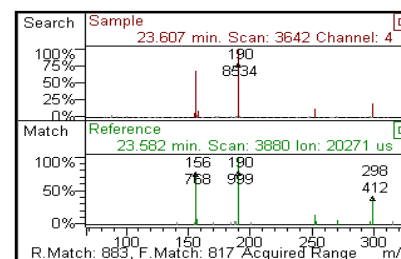


## QUINALFOS

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1 06/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
2.196	4.590	13.187	29.201	63.382	0,99837	15,71%	299061	-929,5
<b>RECTA 2 08/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
2.356	4.190	13.738		54.164	0,99950	12,61%	268862	-476,6
<b>RECTA 3 10/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
2.548	5.290	13.067		56.931	0,99966	5,08%	277530	-247,9
<b>RECTA 4 29/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
2.434	4.364	11.887	23.395	41.793	0,99608	6,12%	222125	176,3
<b>RECTA 5 01/03/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
2.524	4.767	12.074	26.816	49.653	0,99791	4,67%	251947	-53,1

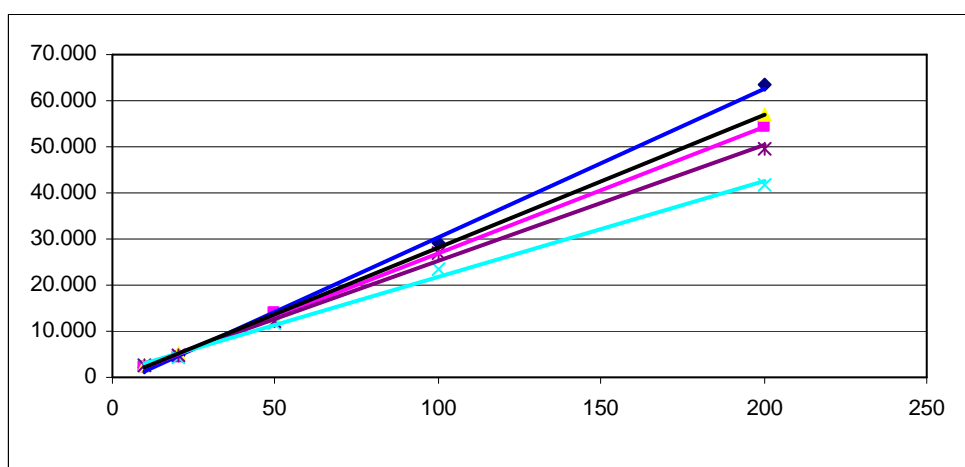
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,010	0,010	0,007	0,010	0,008	0,007	86,9	17,37

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,135	0,139	0,145	0,150	0,173	0,131	73,0	10,38

### RESULTADOS

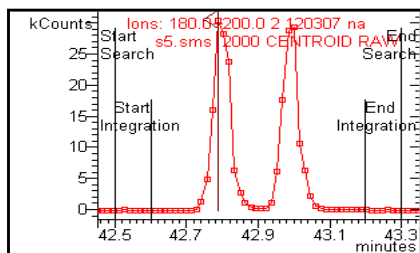
INCERTIDUMBRE (%)
37,9
RECUPERACION (%)
73,0
REPRODUCIBILIDAD (%)
17,4
LDC (mg/kg)
0,010



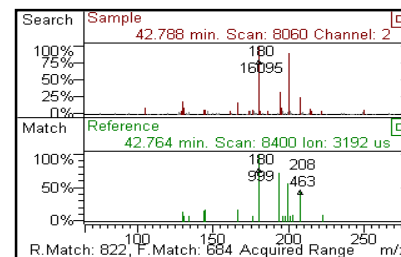


## TAU-FLUVALINATO

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
5.912	12.328	33.908	80.391	163.967	0,99872	14,66%	833420	-1982,7
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
4.548	8.959	30.241		133.470	1,000	19,6%	675291	-1928,5
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
6.360	11.894	29.080		130.659	0,99914	7,03%	646206	342,8
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
6.959	15.128	33.688	76.732	149.377	0,99861	5,22%	787634	-139,4
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
8.126	15.974	36.024	80.209	154.524	0,99870	5,97%	809844	744,1

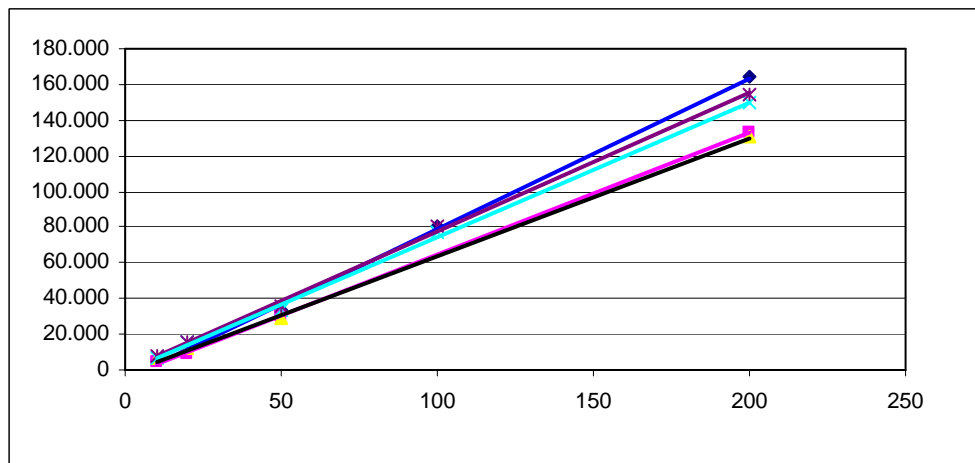
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,012	0,011	0,010	0,010	0,010	0,010	112,4	7,97

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,150	0,202	0,192	0,174	0,209	0,195	100,1	11,56

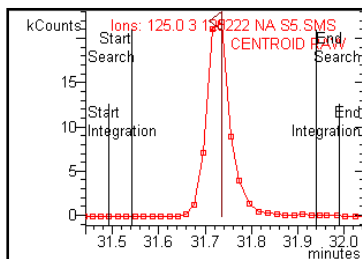
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
23,1
RECUPERACION (%)
100,1
REPRODUCIBILIDAD (%)
11,6
LDC (mg/kg)
0,010

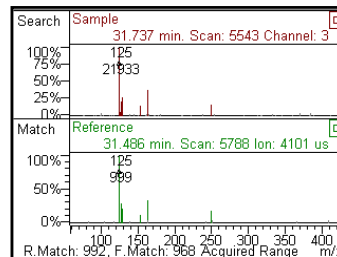


## TEBUCONAZOL

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
8.783	13.015	24.851	45.975	87.203	0,99992	31,27%	413192	4660,0
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
3.323	4.734	16.865		63.193	0,999	15,3%	307164	-27,6
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
3.617	6.881	16.143		67.345	0,99976	4,70%	327507	325,9
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
3.608	6.499	16.668	35.149	63.232	0,996	5,6%	329168,9	248,8890
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200				
3.648	7.203	15.029	37.994	76.631	0,997	9,6%	359643,0	-20,9447

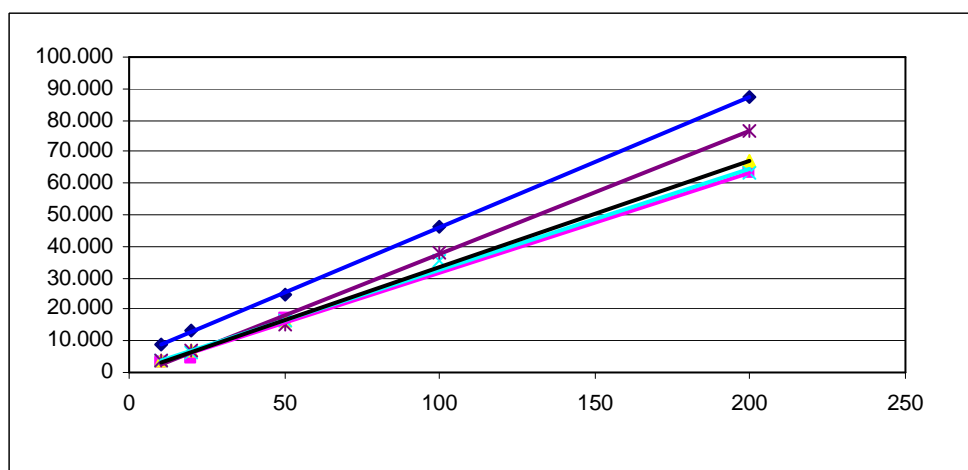
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,009	0,007	0,006	0,006	0,007	0,008	72	16

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,131	0,134	0,130	0,124	0,133	0,137	66,1	3,36

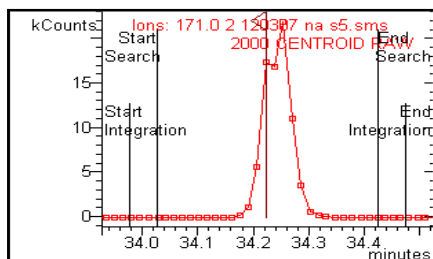
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
> 50
RECUPERACION (%)
66,1
REPRODUCIBILIDAD (%)
16,3
LDC (mg/kg)
no validado

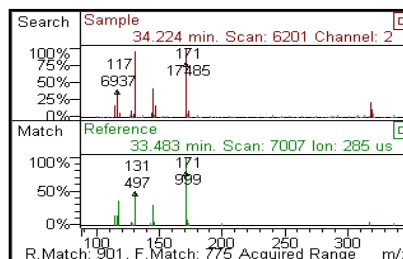


## TEBUFENPIRAD

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1 06/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
2.987	6.067	14.614	41.046	77.239	0,99733	13,55%	345679	-595,0
<b>RECTA 2 08/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
3.235	6.012	17.174		60.190	0,998	6,6%	314142	60,0
<b>RECTA 3 10/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
3.674	6.176	16.828		68.206	0,99985	7,09%	325957	275,8
<b>RECTA 4 29/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
2.779	6.021	15.503	32.698	64.464	0,99975	6,26%	324945	-476,0
<b>RECTA 5 01/03/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
3.336	6.892	15.592	30.241	66.842	0,99730	5,33%	316681	225,0

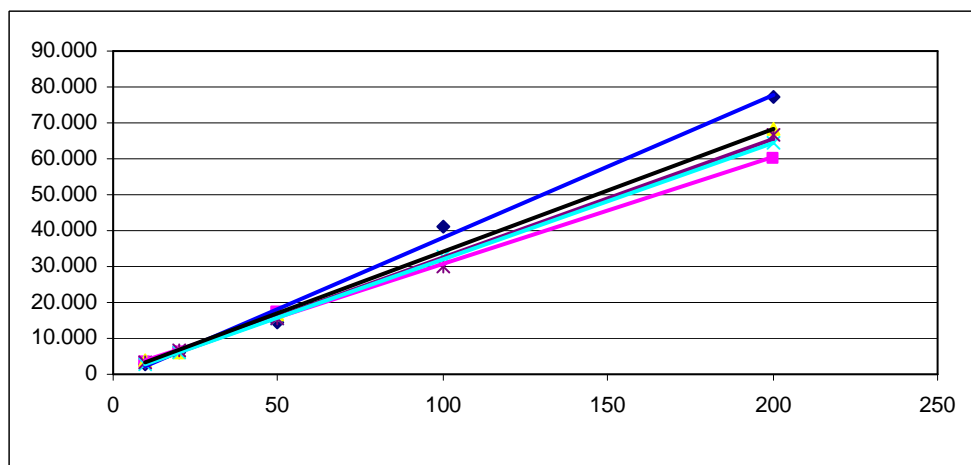
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,011	0,011	0,009	0,012	0,011	0,009	104,5	11,66

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,146	0,180	0,140	0,166	0,223	0,170	85,0	17,36

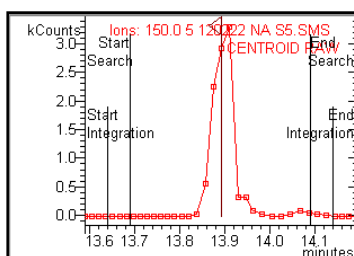
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
38,8
RECUPERACION (%)
85,0
REPRODUCIBILIDAD (%)
17,4
LDC (mg/kg)
0,010

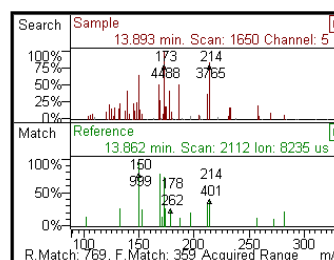


## TERBUTILACINA

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
669	1.093	3.785	5.440	12.550	0,98792	13,42%	62031	24,8
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
672	1.180	3.453		13.876	1,000	7,5%	67856	-37,0
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
670	1.662	3.189		13.803	0,99863	12,03%	70113	15,8
<b>RECTA 4</b> 29/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
628	964	2.737	5.827	8.479	0,996	16,7%	44753,7	167,7880
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
912	1.394	2.914	3.693	11.504	0,949	31,5%	45935,6	455,0230

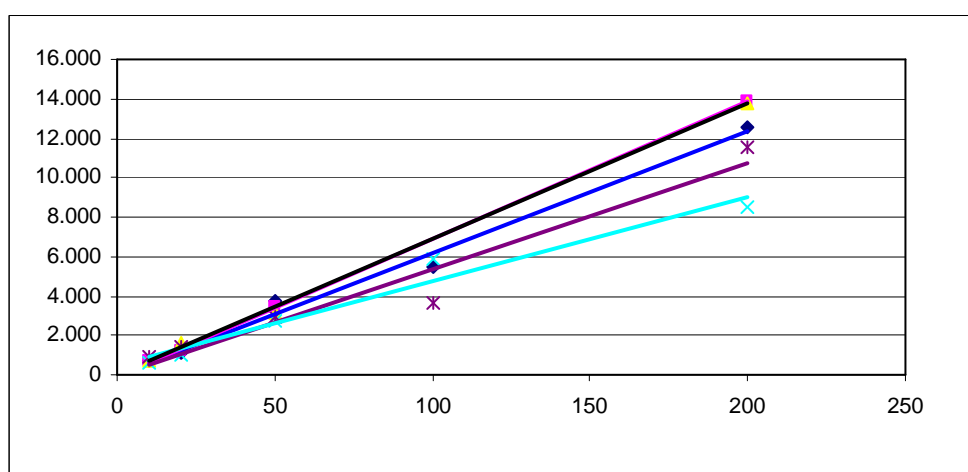
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,008	0,012	0,010	0,007	0,010	0,011	97	19

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,118	0,281	0,113	0,196	0,131	0,120	80,2	41,83

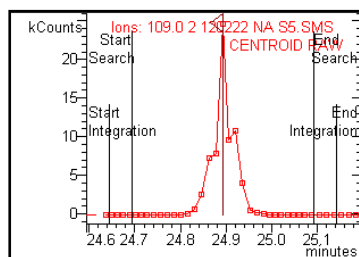
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
> 50
RECUPERACION (%)
80,2
REPRODUCIBILIDAD (%)
> 20
LDC (mg/kg)
no validado

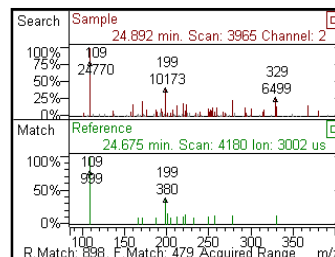


## TETRACLORVINOS

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



## LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1 06/02/2012</b>					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200	0,99926	12,12%	260570	-590,4
2.137	4.192	11.383	26.410	53.381				
<b>RECTA 2 08/02/2012</b>					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200	1,000	11,4%	282979	-424,9
2.565	4.515	13.757		57.988				
<b>RECTA 3 10/02/2012</b>					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200	0,99971	7,69%	281703	-276,5
2.441	5.861	12.934		54.606				
<b>RECTA 4 29/02/2012</b>					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200	0,997	9,2%	267163,4	-486,0160
2.237	4.676	12.576	24.612	55.733				
<b>RECTA 5 01/03/2012</b>					r2	RSD	m	b
10	20	50	100	200	0,985	14,0%	238965,7	79,0630
2.658	4.522	8.337	24.521	59.060				

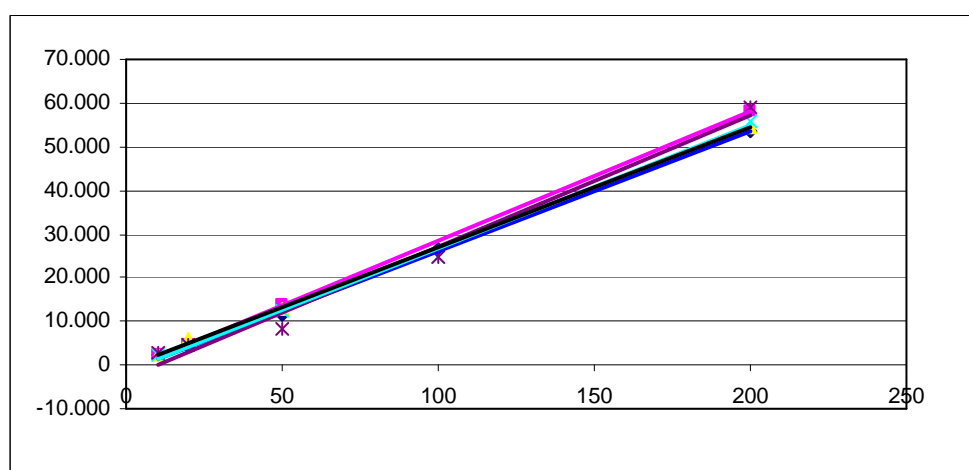
## RECUPERACIONES

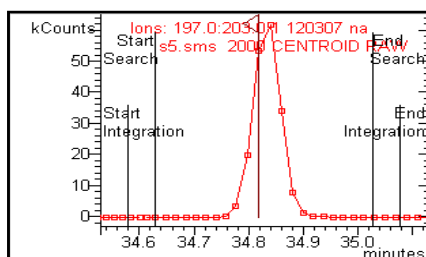
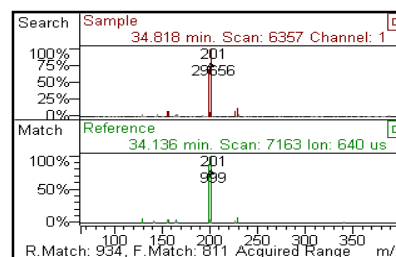
RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,010	0,006	0,006	0,009	0,009	0,007	80	22

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,122	0,127	0,136	0,143	0,120	0,104	63,6	10,84

## RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
> 50
RECUPERACION (%)
63,6
REPRODUCIBILIDAD (%)
> 20
LDC (mg/kg)
no validado



**TETRADIFON****Cromatograma tipo****Espectro de masas tipo****LINEALIDAD**

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1 06/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
9.316	16.918	44.546	96.728	190.721	0,99953	6,04%	950752	-576,5
<b>RECTA 2 08/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
8.707	15.360	48.428		158.019	0,996	11,2%	865750	-169,6
<b>RECTA 3 10/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
9.672	17.071	41.364		165.550	0,99995	6,84%	819276	1324,2
<b>RECTA 4 29/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
8.901	18.613	43.936	88.983	178.930	0,99996	1,73%	912503	-130,4
<b>RECTA 5 01/03/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
9.561	18.225	44.762	92.036	177.118	0,99956	2,38%	911008	369,4

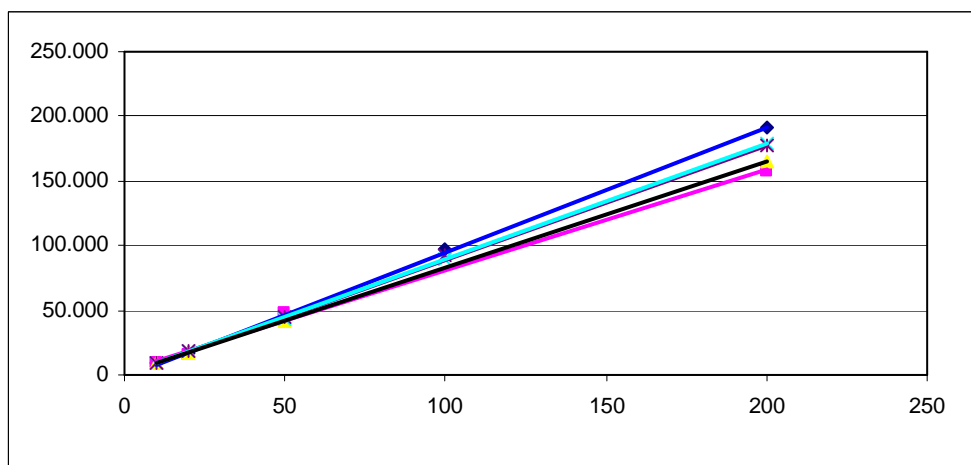
**RECUPERACIONES**

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,011	0,010	0,009	0,010	0,010	0,011	103,9	7,40

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,146	0,160	0,163	0,174	0,161	0,165	82,6	5,63

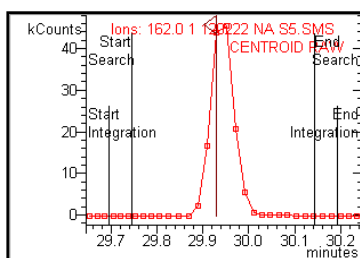
**RESULTADOS**

INCERTIDUMBRE (%)
23,1
RECUPERACION (%)
82,6
REPRODUCIBILIDAD (%)
7,4
LDC (mg/kg)
0,010

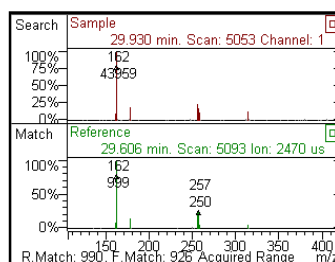


## TRIAZOFOS

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1 06/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
5.754	11.922	39.421	91.186	162.041	0,99409	18,65%	810407	-3526,3
<b>RECTA 2 08/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
5.889	12.860	40.128		136.403	0,997	14,5%	711154	-1846,9
<b>RECTA 3 10/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
6.710	13.868	35.918		132.141	0,99941	5,01%	655928	-340,8
<b>RECTA 4 29/02/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
6.239	14.769	35.203	81.061	141.713	0,994	10,4%	720642,3	-1433,1600
<b>RECTA 5 01/03/2012</b>								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
7.169	15.341	35.014	77.543	152.967	0,999	5,4%	716389,8	-561,4530

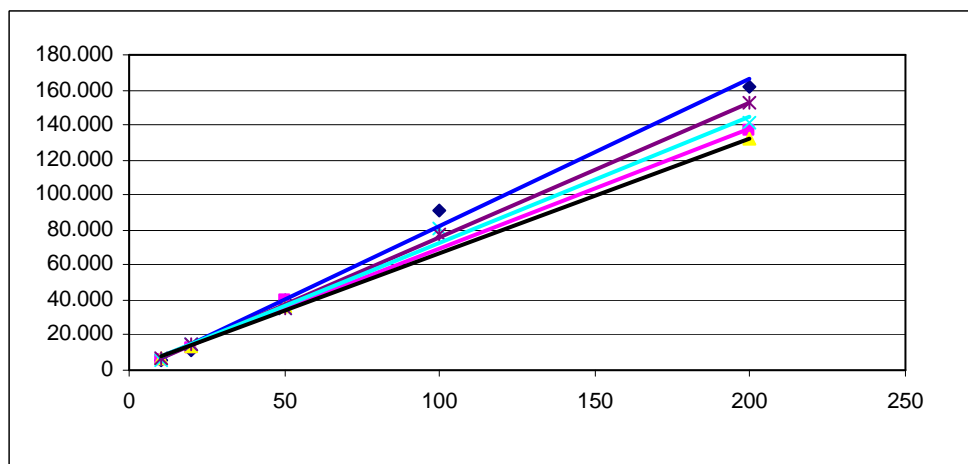
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,011	0,008	0,008	0,008	0,010	0,006	80	21

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,131	0,140	0,131	0,129	0,147	0,124	62,6	6,24

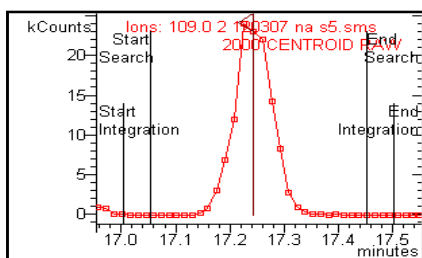
### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
> 50
RECUPERACION (%)
62,6
REPRODUCIBILIDAD (%)
> 20
LDC (mg/kg)
no validado

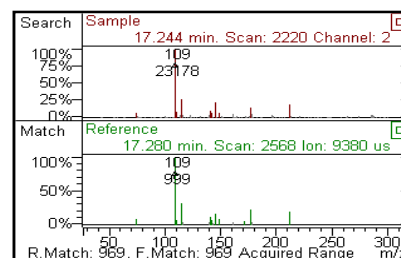


## VINCLOZOLINA

### Cromatograma tipo



### Espectro de masas tipo



### LINEALIDAD

VALORES OBTENIDOS - AREA					DATOS DE LA RECTA (area vs ppm)			
<b>RECTA 1</b> 06/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
5.541	11.337	29.507	70.887	141.966	0,99865	12,33%	683480	-1554,5
<b>RECTA 2</b> 08/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
6.502	10.419	31.611		127.501	0,99964	9,83%	609291	21,2
<b>RECTA 3</b> 10/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
7.976	12.321	32.232		125.184	0,99980	12,70%	595065	1736,9
<b>RECTA 4</b> 29/02/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
5.751	12.216	28.433	57.827	120.094	0,99947	3,08%	588603	-52,6
<b>RECTA 5</b> 01/03/2012								
10	20	50	100	200	r2	RSD	m	b
6.833	11.502	26.702	61.396	117.170	0,99820	9,26%	561809	989,9

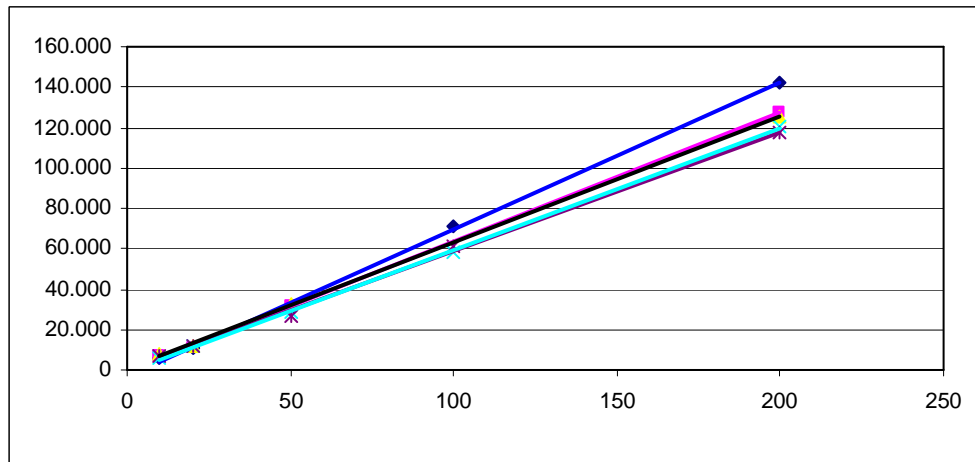
### RECUPERACIONES

RECUPERACIONES AL LDC						10 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	02/03/12	05/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,010	0,012	0,010	0,011	0,010	0,010	105,1	7,97

RECUPERACIONES AL LIMITE SUPERIOR						200 ppb	
08/02/12	22/02/12	29/02/12	05/03/12	06/03/12	07/03/12	Recup.	RSD
0,139	0,174	0,155	0,170	0,178	0,193	84,2	11,20

### RESULTADOS

INCERTIDUMBRE (%)
28,9
RECUPERACION (%)
84,2
REPRODUCIBILIDAD (%)
11,2
LDC (mg/kg)
0,010





### ANEXO 3. Ensayo de degradación en condiciones de envasado.

#### ACRINATRINA

##### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,157	10,9
3	-2,115	11,6
6	-2,172	6,1
10	-2,333	20,7
28	-2,216	20,3
60	-2,289	14,8

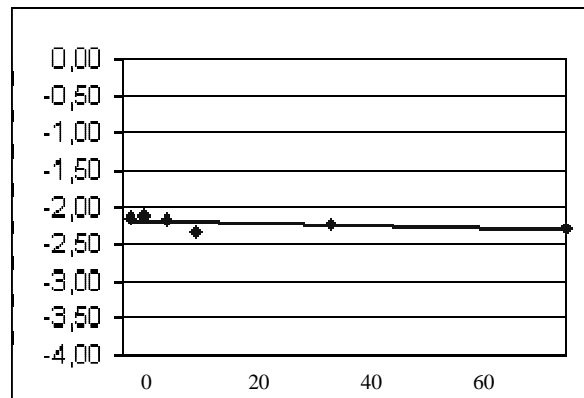
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,0020

Ln Co -2,177

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,301

Tiempo de vida medio (días) 344,53



##### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,890	4,0
8	-1,995	3,9
15	-2,069	19,7
22	-2,148	11,7
28	-2,270	25,3
43	-2,718	2,6
60	-3,758	19,3

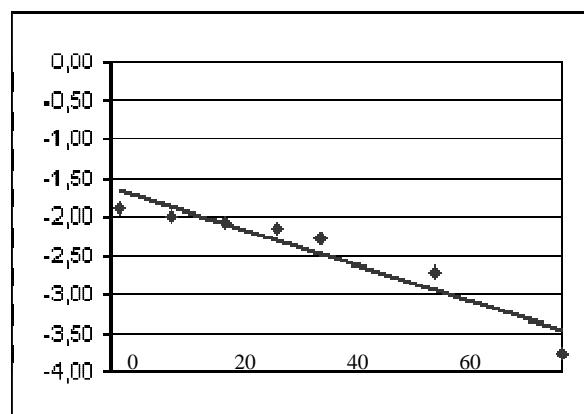
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,030

Ln Co -1,648

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,893

Tiempo de vida medio (días) 23,08



##### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,005	8,6
8	-2,226	8,0
15	-2,140	6,6
20	-2,226	10,4
28	-2,309	12,8
43	-2,581	3,1

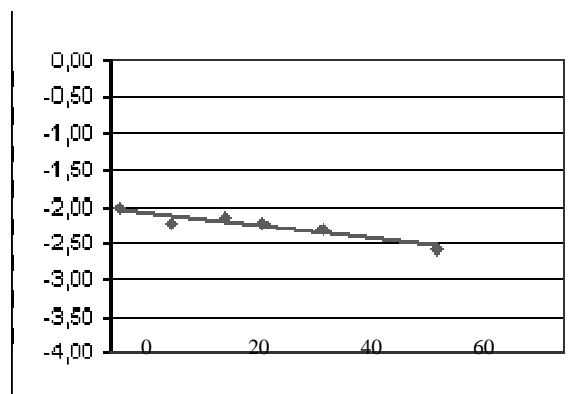
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,012

Ln Co -2,015

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,884

Tiempo de vida medio (días) 57,09



## BIFENTRINA

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,326	13,7
3	-2,276	10,9
6	-2,213	10,6
10	-2,450	18,2
15	-2,293	20,0
28	-2,226	10,5
60	-2,296	10,4

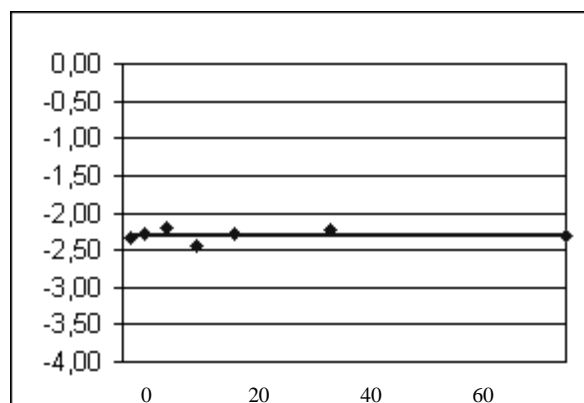
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,000

Ln Co -2,305

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,014

Tiempo de vida medio (días) -1567,67



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,015	2,8
8	-2,101	10,6
15	-1,983	24,9
22	-2,267	28,2
28	-2,283	20,6
43	-2,485	3,9
60	-2,316	15,7

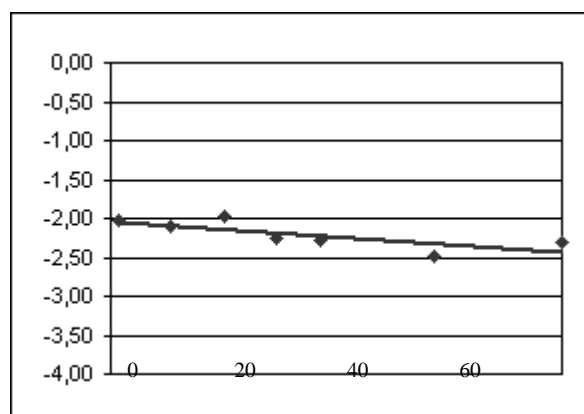
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,007

Ln Co -2,032

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,616

Tiempo de vida medio (días) 100,16



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,911	1,2
8	-1,971	4,1
15	-2,123	13,0
22	-1,961	9,5
28	-2,071	2,1
43	-2,364	9,3
60	-2,412	8,7

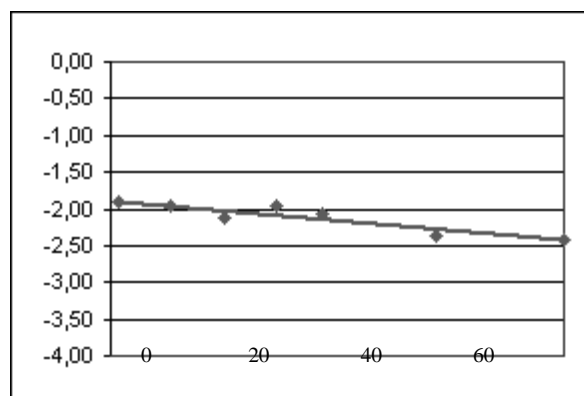
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,009

Ln Co -1,892

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,837

Tiempo de vida medio (días) 78,06



## BROMOFOS-ETILO

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,427	9,2
3	-2,347	14,8
6	-2,393	2,3
10	-2,573	21,8
15	-2,534	12,6
28	-2,457	4,9
60	-2,608	11,9

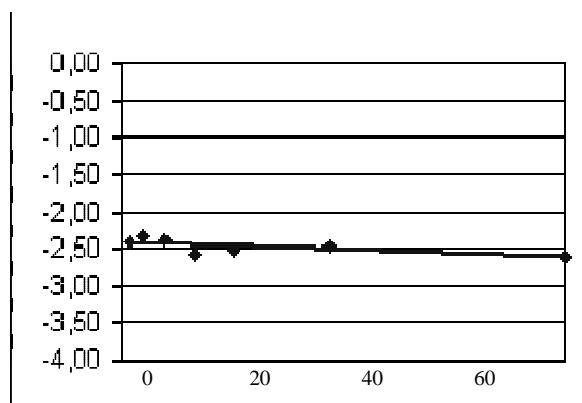
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,0032

Ln Co -2,422

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,458

Tiempo de vida medio (días) 219,51



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,043	6,7
8	-2,166	11,8
15	-2,174	15,4
22	-2,438	23,5
28	-2,372	18,8
43	-2,819	4,2
60	-2,819	11,4

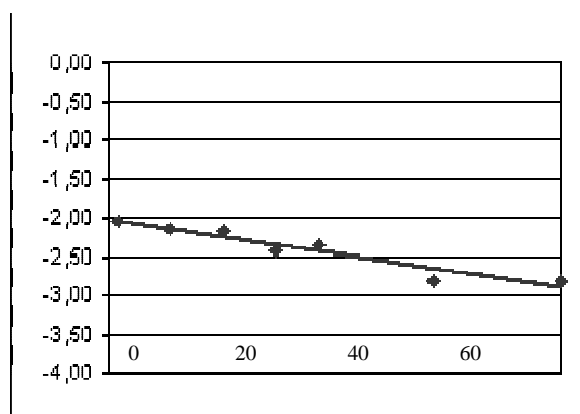
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,015

Ln Co -2,037

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,912

Tiempo de vida medio (días) 47,67



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,077	4,1
8	-2,109	5,2
15	-2,229	7,8
20	-1,920	9,6
28	-2,316	6,6
43	-2,733	8,6
60	-2,937	13,2

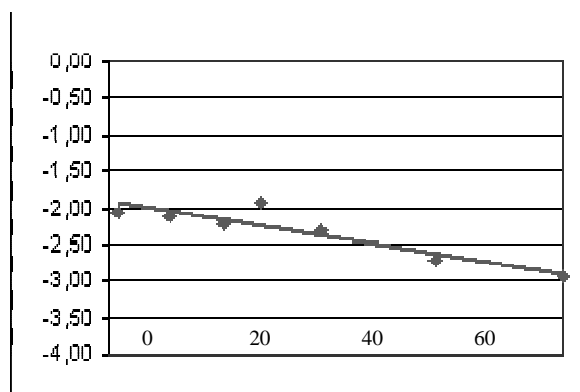
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,016

Ln Co -1,926

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,816

Tiempo de vida medio (días) 42,69



## BROMOFOS-METILO

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,404	10,5
3	-2,340	14,2
6	-2,465	2,4
10	-2,505	19,5
15	-2,509	12,1
28	-2,386	5,6
60	-2,509	10,6

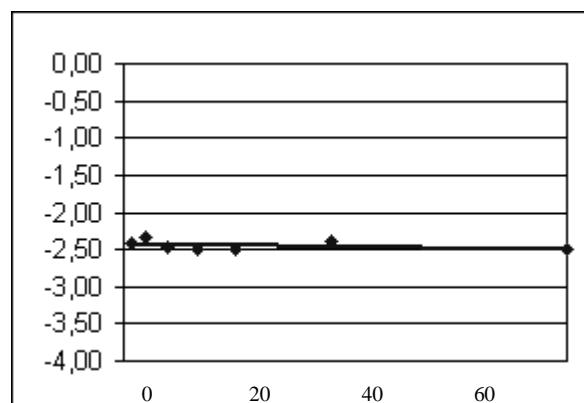
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,001

Ln Co -2,422

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,162

Tiempo de vida medio (días) 519,36



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,012	5,5
8	-1,908	9,6
15	-2,051	8,2
22	-2,340	13,1
28	-2,446	17,3
43	-2,802	6,9
60	-2,842	16,5

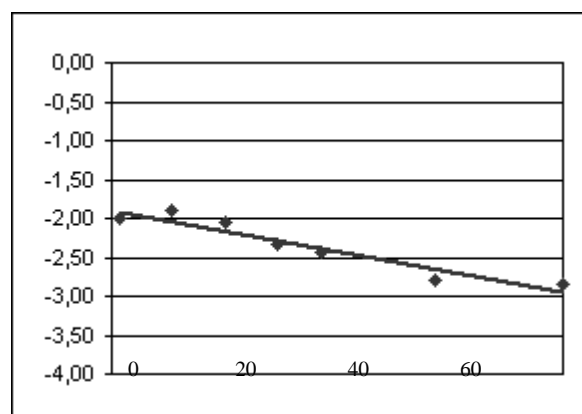
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,017

Ln Co -1,901

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,907

Tiempo de vida medio (días) 39,62



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,897	3,3
8	-1,913	5,3
15	-2,104	10,3
28	-2,372	7,1
43	-2,723	8,9
60	-3,037	19,1

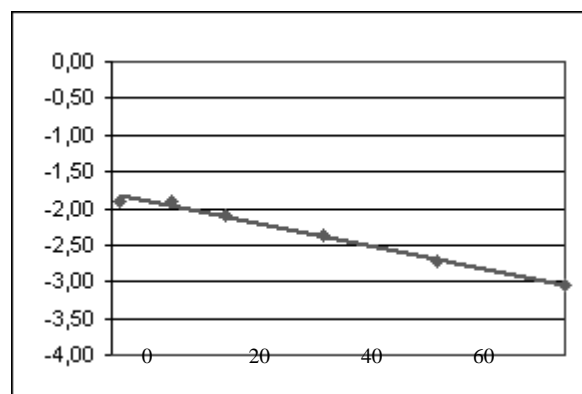
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,020

Ln Co -1,811

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,991

Tiempo de vida medio (días) 33,82



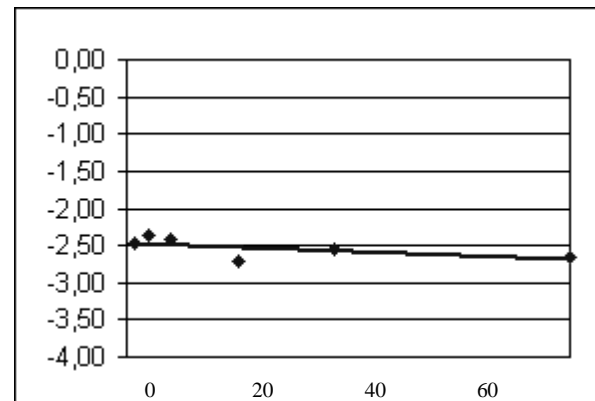
## BROMOPROPILATO

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,473	7,1
3	-2,361	17,3
6	-2,427	9,5
15	-2,698	15,0
28	-2,538	0,0
60	-2,659	9,4

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,004
Ln Co	-2,453
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,432
Tiempo de vida medio (días)	179,21

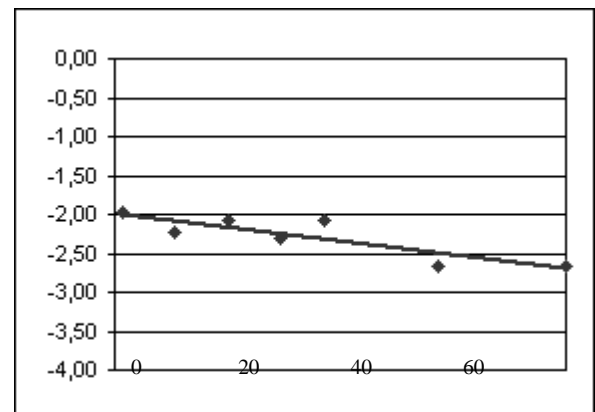


### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,978	2,7
8	-2,223	11,3
15	-2,085	13,0
22	-2,319	12,1
28	-2,075	23,1
43	-2,674	5,8
60	-2,655	11,4

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,012
Ln Co	-1,991
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,736
Tiempo de vida medio (días)	59,23

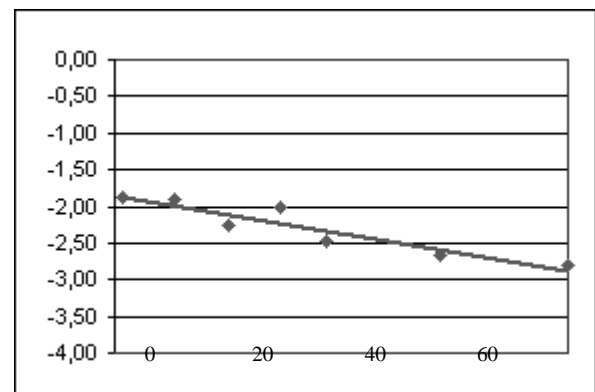


### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,875	2,6
8	-1,915	10,2
15	-2,247	11,7
22	-2,020	9,8
28	-2,481	11,4
43	-2,669	8,2
60	-2,808	10,8

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,017
Ln Co	-1,857
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,878
Tiempo de vida medio (días)	40,72



## BUPROFEZINA

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,453	7,6
3	-2,509	13,0
6	-2,577	4,6
10	-2,599	18,3
15	-2,586	22,8
28	-2,509	4,3
60	-2,813	17,6

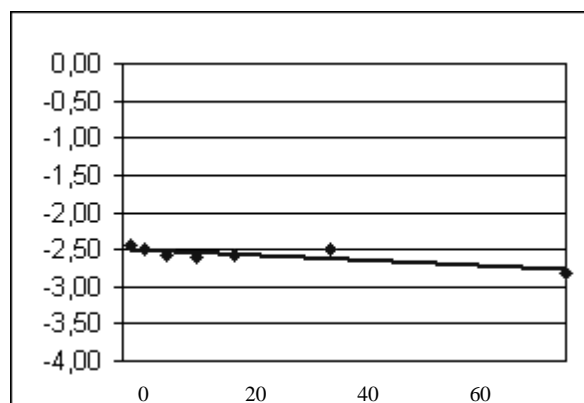
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,005

Ln Co -2,496

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,706

Tiempo de vida medio (días) 147,74



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,968	4,1
8	-2,137	8,2
15	-1,966	11,9
22	-2,309	29,6
28	-2,289	16,0
43	-2,534	16,4
60	-2,469	5,6

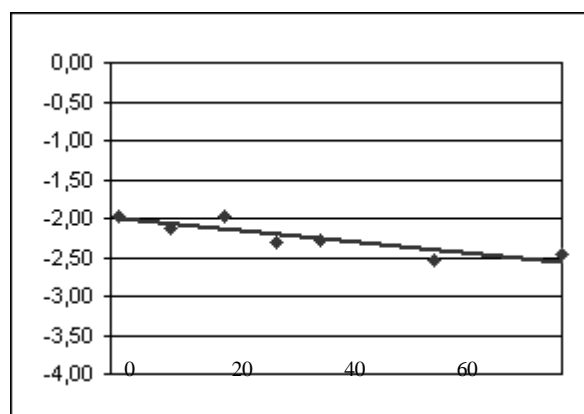
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,010

Ln Co -1,997

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,761

Tiempo de vida medio (días) 72,34



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,890	3,5
8	-1,933	16,0
15	-2,090	6,5
22	-2,045	11,6
28	-1,943	13,6
43	-2,442	13,6
60	-2,485	9,8

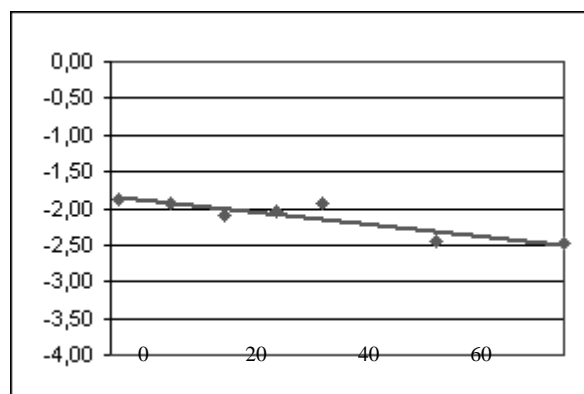
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,011

Ln Co -1,846

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,809

Tiempo de vida medio (días) 64,41



## CIFLUTRINA

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,354	4,6
3	-2,247	10,4
6	-2,299	5,1
10	-2,501	11,8
28	-2,404	21,5
60	-2,319	11,8

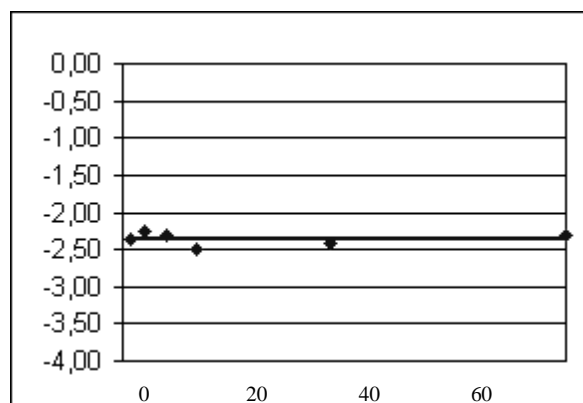
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,000

Ln Co -2,353

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,000

Tiempo de vida medio (días) 13823,92



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,045	1,8
8	-1,966	4,5
15	-2,048	13,6
22	-2,172	17,6
28	-2,254	16,0
43	-2,461	5,5
60	-2,517	6,4

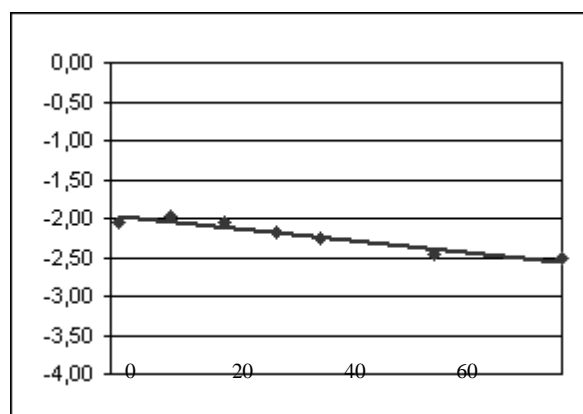
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,010

Ln Co -1,957

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,920

Tiempo de vida medio (días) 69,50



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,952	3,1
8	-1,917	10,9
15	-2,077	9,0
28	-2,204	1,9
43	-2,438	8,1
60	-2,754	11,8

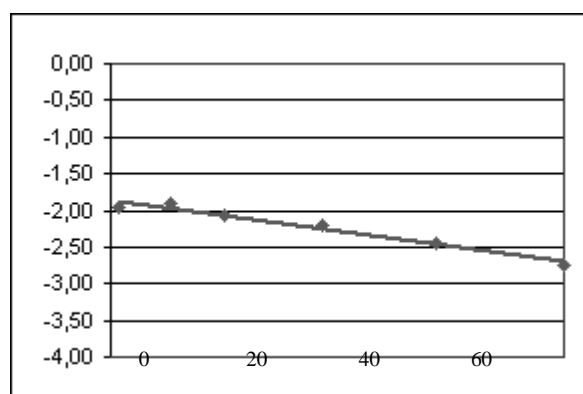
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,014

Ln Co -1,859

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,971

Tiempo de vida medio (días) 49,09



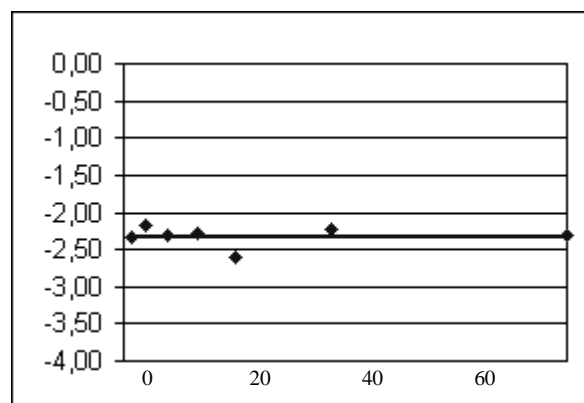
## CIPERMETRINA

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,323	13,0
3	-2,174	7,7
6	-2,306	2,1
10	-2,286	15,3
15	-2,617	17,5
28	-2,229	4,2
60	-2,306	16,2

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,000
Ln Co	-2,319
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,000
Tiempo de vida medio (días)	9966,96

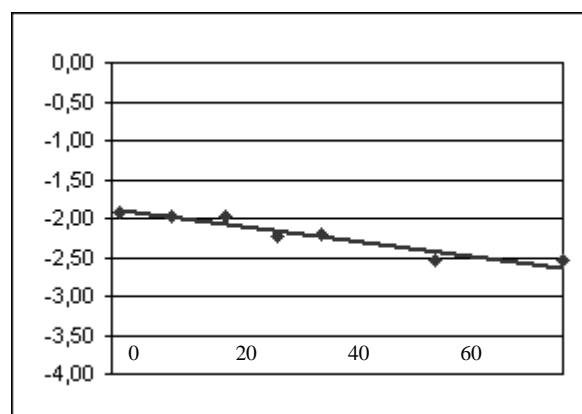


### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,922	5,5
8	-1,978	8,3
15	-1,983	9,8
22	-2,223	26,5
28	-2,213	16,0
43	-2,551	6,4
60	-2,551	8,4

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,012
Ln Co	-1,891
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,913
Tiempo de vida medio (días)	56,26

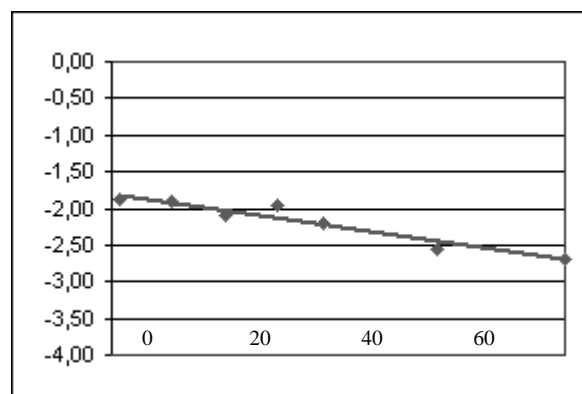


### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,888	2,7
8	-1,915	5,7
15	-2,090	8,6
22	-1,959	10,5
28	-2,201	8,1
43	-2,555	8,3
60	-2,693	12,6

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,015
Ln Co	-1,808
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,917
Tiempo de vida medio (días)	46,38





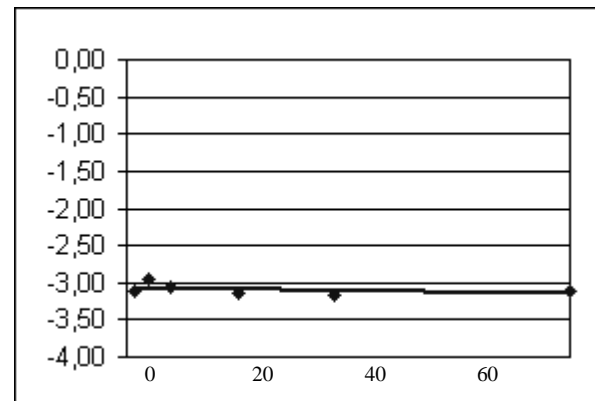
## CLORDANO-CIS

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Dias	Media	DSR
1	-3,101	9,7
3	-2,963	22,6
6	-3,051	8,5
15	-3,139	16,7
28	-3,162	17,9
60	-3,109	19,0

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,001
Ln Co	-3,061
Coeficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,195
Tiempo de vida medio (días)	492,33

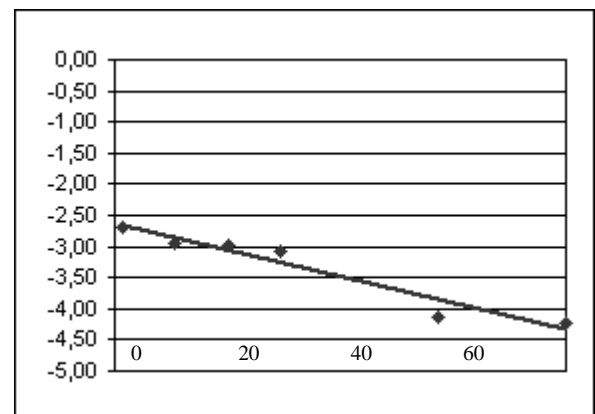


### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Dias	Media	DSR
1	-2,693	10,5
8	-2,944	9,0
15	-2,976	27,5
22	-3,072	9,0
43	-4,135	12,5
60	-4,222	20,8

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,028
Ln Co	-2,633
Coeficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,935
Tiempo de vida medio (días)	24,32

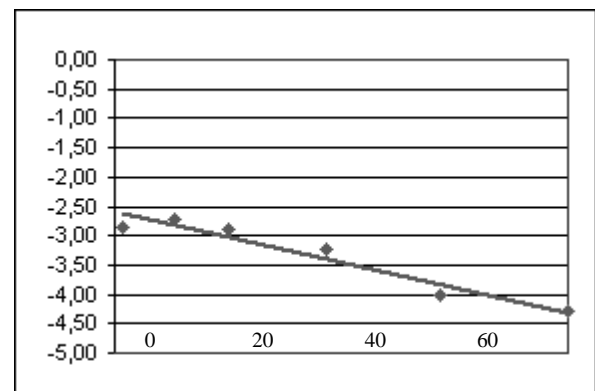


### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Dias	Media	DSR
1	-2,853	8,9
8	-2,708	19,9
15	-2,900	1,8
28	-3,219	7,5
43	-4,017	5,6
60	-4,293	23,5

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,029
Ln Co	-2,593
Coeficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,932
Tiempo de vida medio (días)	24,23



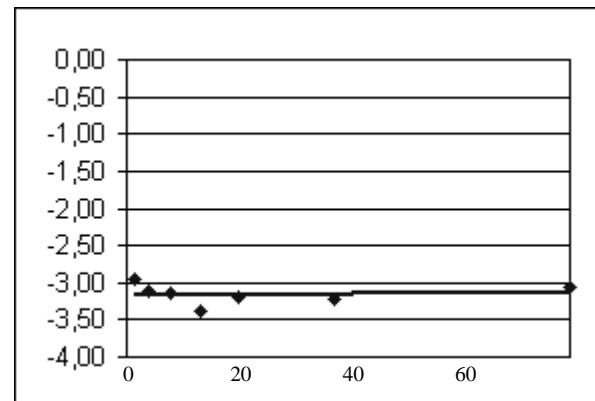
## CLORDANO-TRANS

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Dias	Media	DSR
1	-2,963	10,7
3	-3,116	5,2
6	-3,131	7,4
10	-3,391	10,4
15	-3,186	11,2
28	-3,219	11,5
60	-3,051	18,2

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	-0,001
Ln Co	-3,162
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,009
Tiempo de vida medio (días)	-1117,93

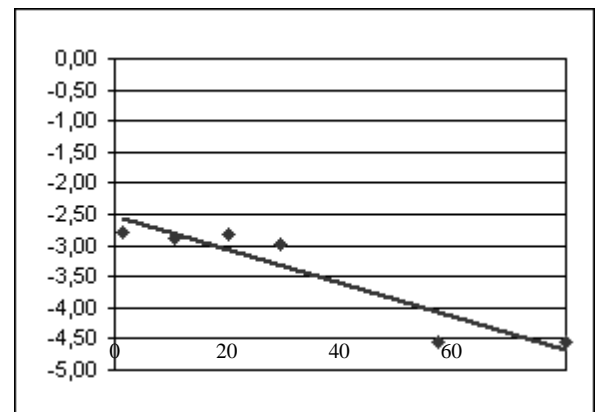


### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Dias	Media	DSR
1	-2,775	7,4
8	-2,900	11,1
15	-2,830	12,8
22	-2,976	26,4
43	-4,541	5,4
60	-4,541	14,3

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,036
Ln Co	-2,532
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,876
Tiempo de vida medio (días)	19,23

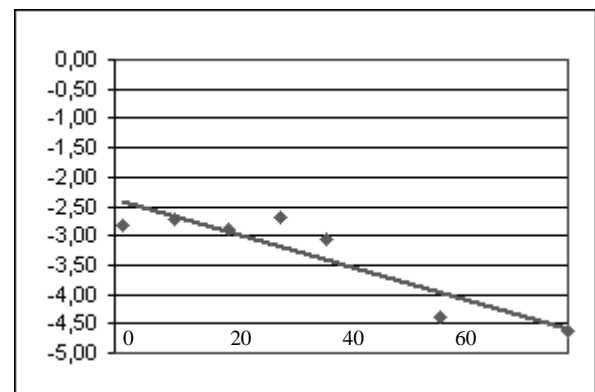


### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Dias	Media	DSR
1	-2,819	7,6
8	-2,723	4,7
15	-2,900	11,4
22	-2,678	13,2
28	-3,065	3,3
43	-4,395	12,4
60	-4,639	15,8

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,037
Ln Co	-2,388
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,823
Tiempo de vida medio (días)	18,86



## CLORFENVINFOS

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,485	13,5
3	-2,538	7,9
6	-2,659	13,1
10	-2,830	17,7
15	-2,659	10,0
28	-2,631	4,8
60	-2,888	4,5

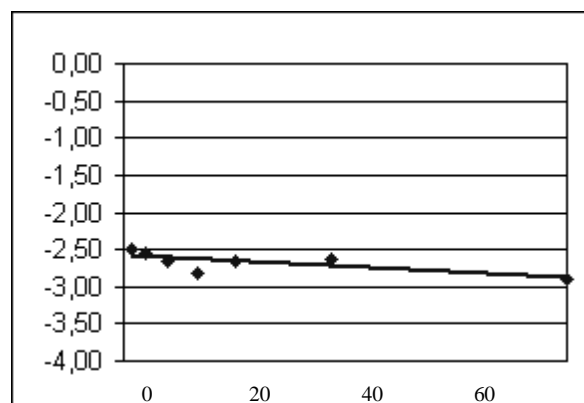
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,005

Ln Co -2,584

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,497

Tiempo de vida medio (días) 140,63



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,678	5,9
8	-1,778	8,3
15	-1,800	12,7
22	-1,954	21,9
28	-2,096	17,6
43	-2,438	4,8
60	-2,368	4,0

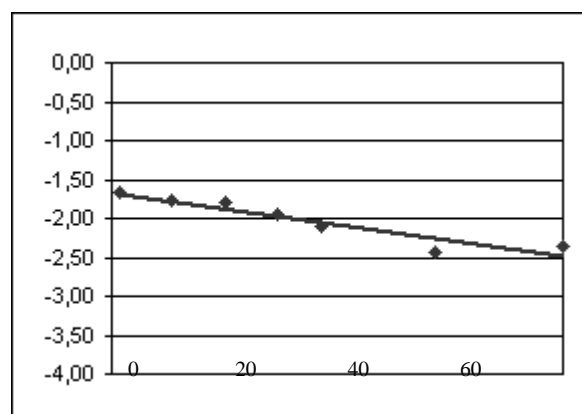
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,014

Ln Co -1,670

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,896

Tiempo de vida medio (días) 50,64



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,945	7,4
8	-1,843	8,5
15	-1,938	5,6
28	-2,104	15,0
43	-2,427	6,5
60	-2,397	4,8

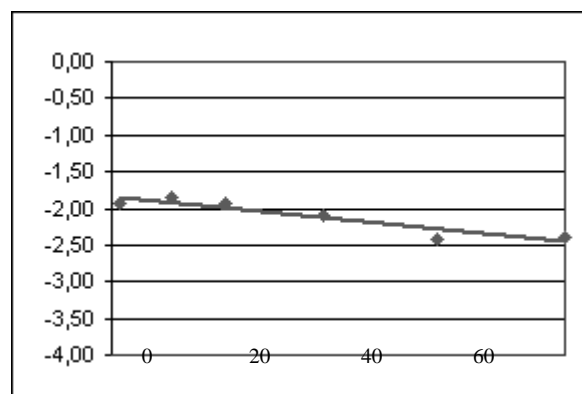
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,010

Ln Co -1,843

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,860

Tiempo de vida medio (días) 67,28



## CLORPIRIFOS

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,655	8,7
3	-2,564	15,0
6	-2,678	9,5
10	-2,894	24,7
15	-2,626	17,3
28	-2,669	3,6
60	-2,703	7,9

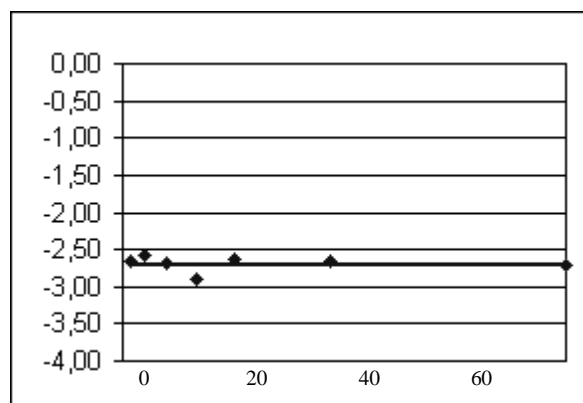
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,001

Ln Co -2,674

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,014

Tiempo de vida medio (días) 1192,67



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,169	1,0
8	-2,375	8,1
15	-2,323	14,1
22	-2,599	10,4
28	-2,517	20,5
43	-2,996	10,6
60	-2,900	14,4

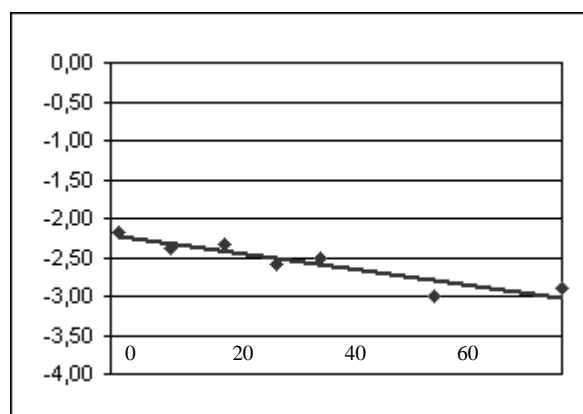
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,014

Ln Co -2,210

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,848

Tiempo de vida medio (días) 50,96



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,945	6,0
8	-2,038	10,2
15	-2,235	13,8
22	-2,283	17,3
28	-2,343	9,3
43	-2,765	8,2
60	-3,016	20,4

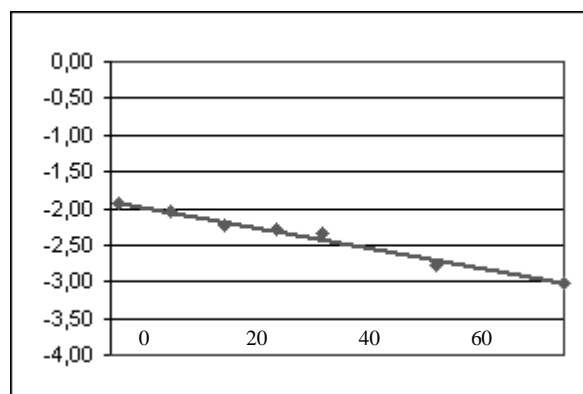
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,019

Ln Co -1,905

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,984

Tiempo de vida medio (días) 37,27



## CLORPIRIFOS-METILO

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,599	13,7
3	-2,446	16,2
6	-2,481	6,6
10	-2,819	9,5
15	-2,577	14,9
28	-2,404	14,9
60	-2,688	7,8

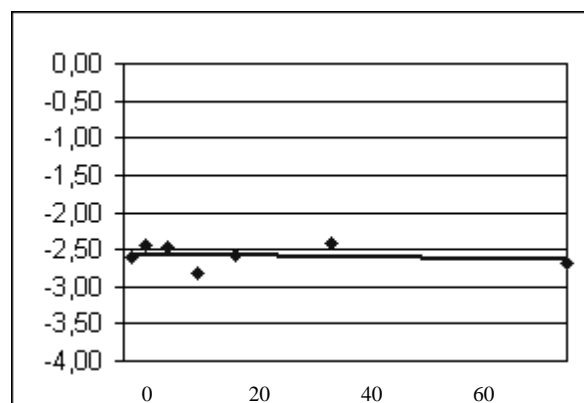
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,001

Ln Co -2,548

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,042

Tiempo de vida medio (días) 480,22



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,106	11,0
8	-2,186	6,7
15	-2,354	9,4
22	-2,586	10,1
28	-2,636	9,0
43	-2,836	8,4
60	-2,808	17,0

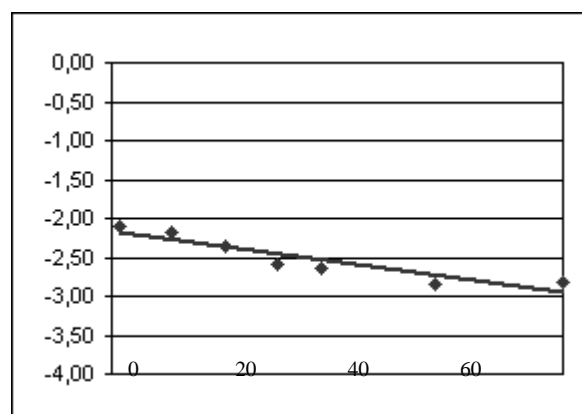
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,013

Ln Co -2,170

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,857

Tiempo de vida medio (días) 52,84



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,048	3,4
8	-2,033	10,0
15	-2,293	15,2
28	-2,397	4,0
43	-2,765	7,9
60	-2,957	18,5

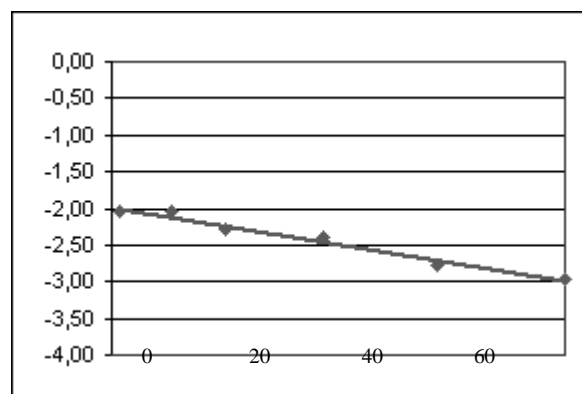
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,017

Ln Co -1,987

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,971

Tiempo de vida medio (días) 41,84



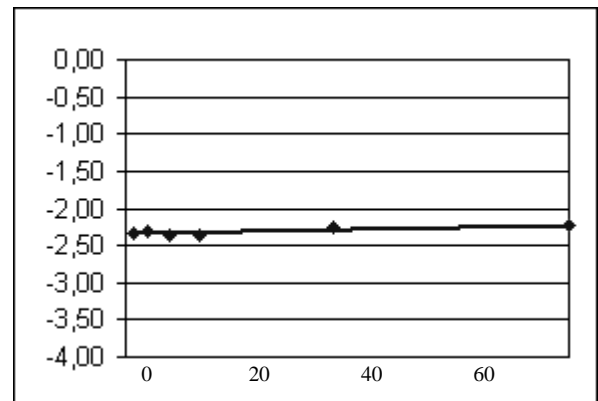
## DELTAMETRINA

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,330	11,0
3	-2,316	12,2
6	-2,350	0,6
10	-2,354	12,1
28	-2,247	3,0
60	-2,229	12,6

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	-0,002
Ln Co	-2,341
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,759
Tiempo de vida medio (días)	-338,31

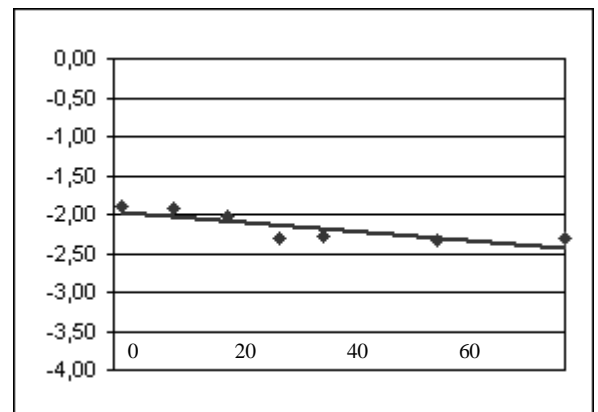


### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,908	4,3
8	-1,920	5,8
15	-2,030	7,2
22	-2,316	21,4
28	-2,280	11,3
43	-2,323	4,4
60	-2,313	4,0

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,008
Ln Co	-1,960
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,670
Tiempo de vida medio (días)	89,53

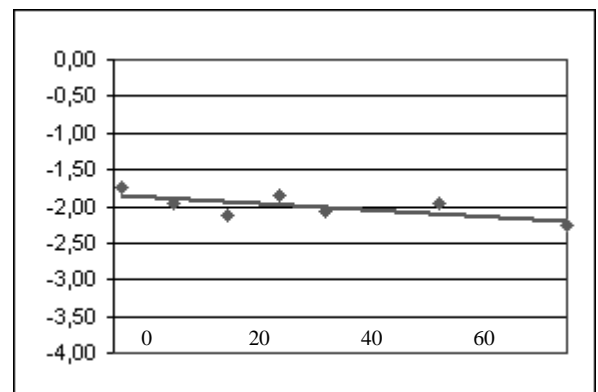


### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,749	5,3
8	-1,957	9,4
15	-2,112	10,1
22	-1,841	6,7
28	-2,071	7,9
43	-1,950	8,8
60	-2,263	10,7

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,006
Ln Co	-1,845
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,474
Tiempo de vida medio (días)	119,63



## DIAZINON

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,401	8,0
3	-2,526	11,9
6	-2,650	15,6
10	-2,847	22,8
15	-2,674	15,3
28	-2,577	5,7
60	-3,116	12,4

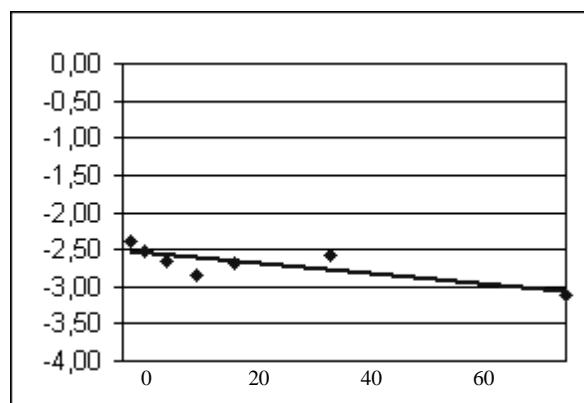
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,009

Ln Co -2,526

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,637

Tiempo de vida medio (días) 76,82



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,040	6,0
8	-2,423	14,7
15	-2,223	10,2
22	-2,659	20,6
28	-2,674	17,6
43	-2,876	2,7
60	-2,919	17,9

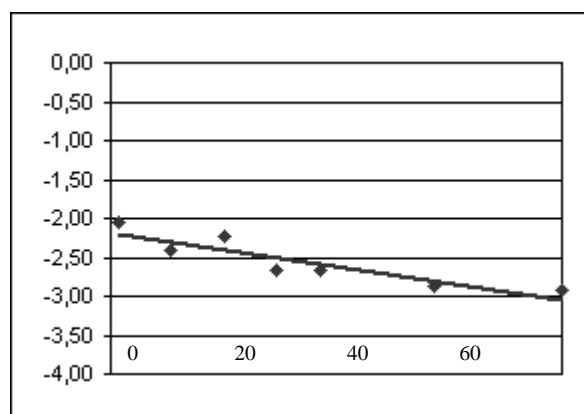
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,014

Ln Co -2,180

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,806

Tiempo de vida medio (días) 48,06



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,030	10,1
8	-1,961	8,1
15	-2,160	13,1
22	-2,364	13,1
28	-2,423	12,7
43	-2,708	7,4
60	-2,937	28,5

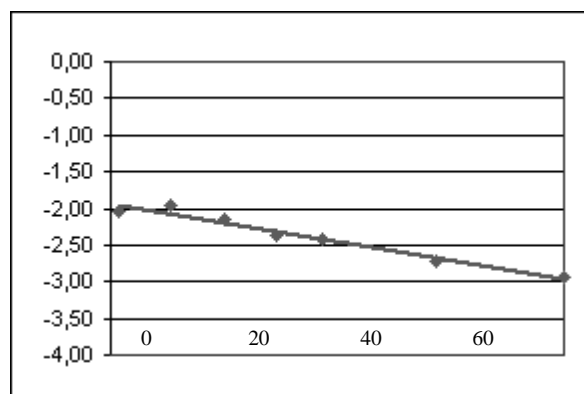
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,017

Ln Co -1,936

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,968

Tiempo de vida medio (días) 40,49



## DICLOFLUANIDA

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Media	DSR
1	-2,581	11,5
3	-2,797	20,1
6	-2,925	4,7
15	-3,227	27,8
28	-4,135	18,8
60	-4,178	13,6

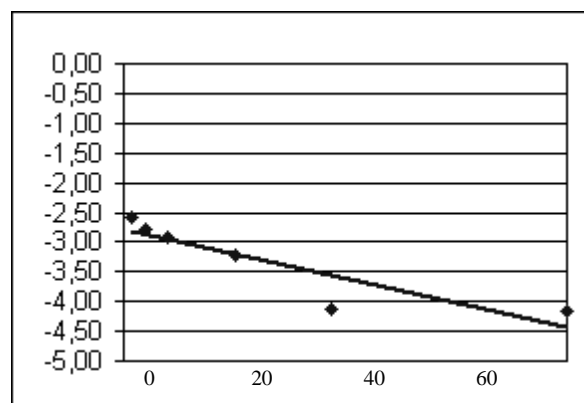
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,028

Ln Co -2,788

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,806

Tiempo de vida medio (días) 25,14



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Media	DSR
1	-2,020	4,4
8	-2,543	4,8
15	-2,913	18,6
28	-3,758	21,1
43	-3,352	12,5
60	-4,269	20,2

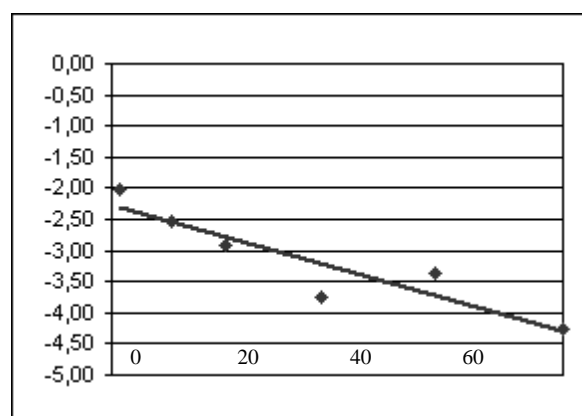
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,034

Ln Co -2,276

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,842

Tiempo de vida medio (días) 20,67



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Media	DSR
1	-2,267	2,0
8	-2,415	10,1
15	-2,963	12,9
22	-2,636	9,8
28	-3,315	8,4
43	-3,194	19,0
60	-4,343	15,4

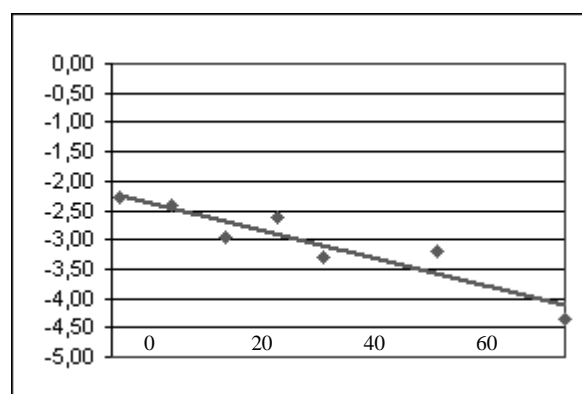
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,032

Ln Co -2,216

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,865

Tiempo de vida medio (días) 21,82





## DICOFOL

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,469	13,7
3	-2,423	12,7
6	-2,622	4,2
10	-2,775	14,9
15	-2,595	18,5
28	-2,526	6,6
60	-2,708	10,0

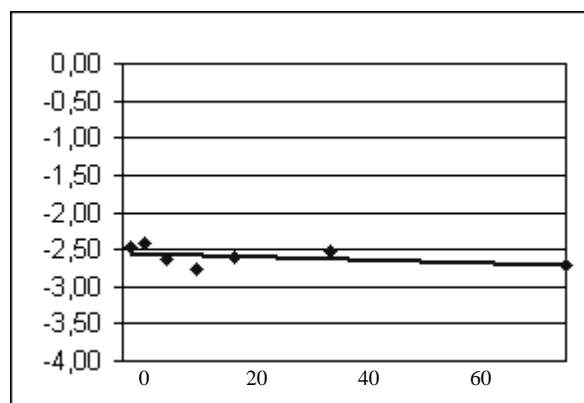
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,003

Ln Co -2,541

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,197

Tiempo de vida medio (días) 257,03



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,140	5,5
8	-2,457	10,2
15	-2,368	9,2
22	-2,560	14,4
28	-2,526	18,4
43	-2,577	8,6
60	-2,664	14,4

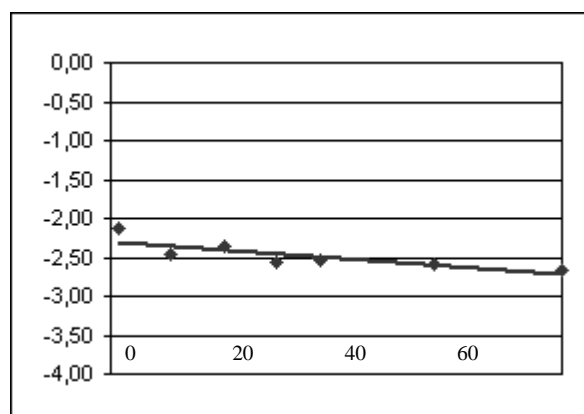
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,007

Ln Co -2,293

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,694

Tiempo de vida medio (días) 98,72



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,990	2,8
8	-2,077	8,3
15	-2,330	7,8
22	-2,273	14,9
28	-2,465	7,2
43	-2,493	9,4
60	-2,859	21,0

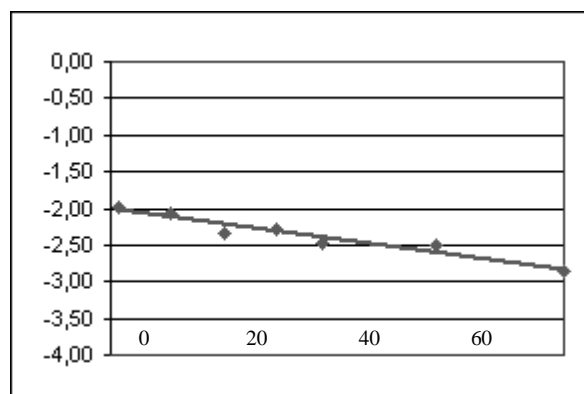
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,014

Ln Co -2,011

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,931

Tiempo de vida medio (días) 50,96



## DIELDRIN

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,526	11,9
3	-2,336	15,6
6	-2,481	4,2
15	-2,461	16,7
28	-2,390	10,9
60	-2,427	9,1

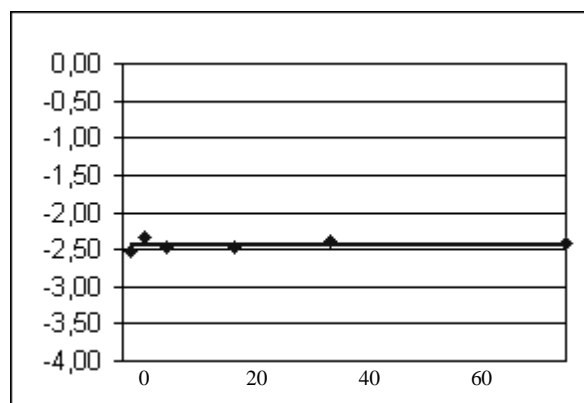
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K -0,001

Ln Co -2,448

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,039

Tiempo de vida medio (días) -1161,24



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,115	6,0
8	-2,306	13,7
15	-2,219	14,3
22	-2,489	13,6
28	-2,534	26,7
43	-2,636	12,9
60	-2,723	20,8

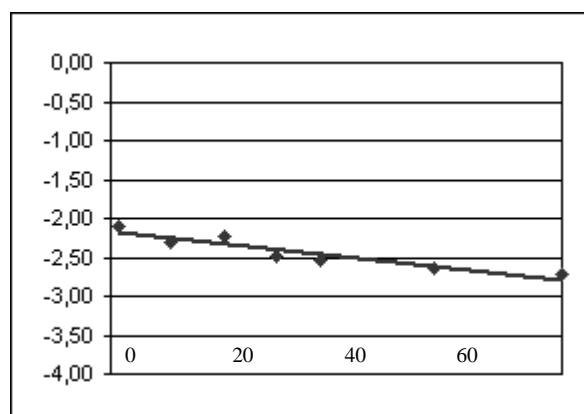
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,010

Ln Co -2,173

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,877

Tiempo de vida medio (días) 67,81



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,189	10,9
8	-2,104	9,5
15	-2,323	6,4
22	-2,336	11,2
28	-2,364	5,9
43	-2,708	11,5
60	-2,836	17,5

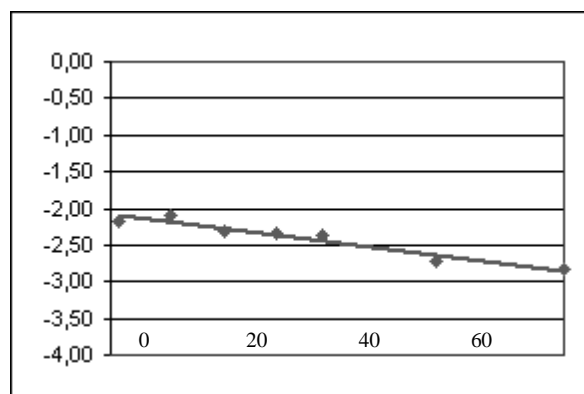
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,013

Ln Co -2,092

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,930

Tiempo de vida medio (días) 55,29



## DIETOFENCARB

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,613	6,7
3	-2,688	11,8
6	-2,825	3,9
10	-2,882	17,0
15	-2,781	15,9
28	-2,882	9,9
60	-3,009	8,2

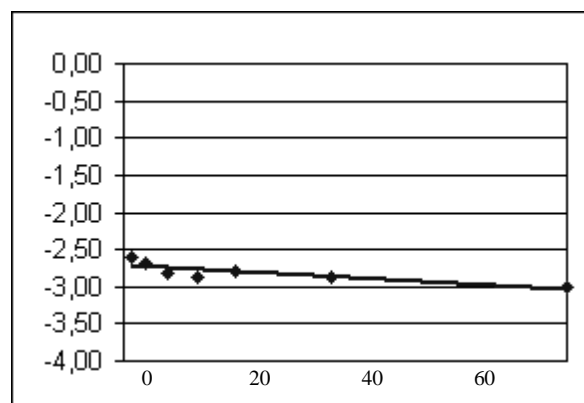
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,005

Ln Co -2,719

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,680

Tiempo de vida medio (días) 132,13



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,858	4,5
8	-1,820	6,7
15	-1,824	11,5
22	-2,131	24,0
28	-1,993	23,6
43	-2,296	0,6
60	-2,101	4,5

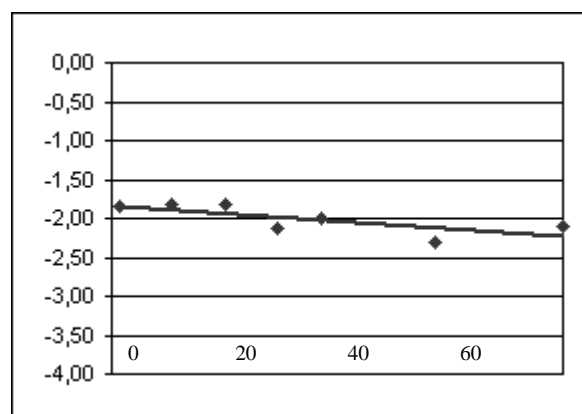
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,007

Ln Co -1,837

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,553

Tiempo de vida medio (días) 105,30



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,035	12,1
8	-1,947	6,4
15	-2,002	14,8
22	-1,945	9,9
28	-2,106	9,1
43	-2,364	7,4
60	-2,143	6,6

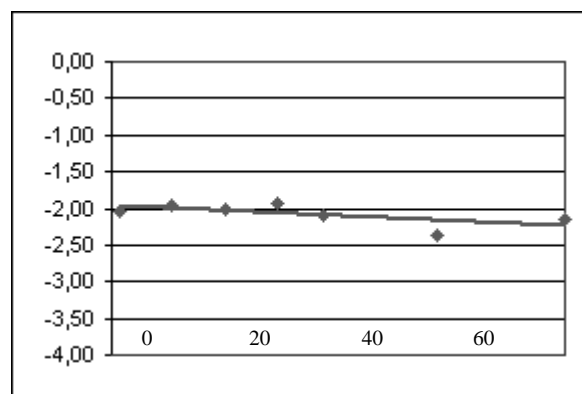
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,005

Ln Co -1,959

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,433

Tiempo de vida medio (días) 147,26



## DIFLUFENICAN

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,446	19,9
3	-2,316	13,0
6	-2,457	0,7
10	-2,640	22,4
15	-2,513	22,7
28	-2,534	5,7
60	-2,560	10,8

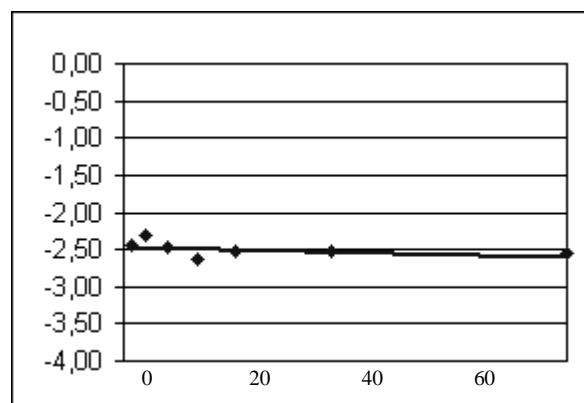
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,002

Ln Co -2,455

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,210

Tiempo de vida medio (días) 306,60



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,983	5,5
8	-2,172	11,5
15	-2,177	2,2
22	-2,283	7,8
28	-2,434	14,9
43	-2,775	9,4
60	-2,526	9,9

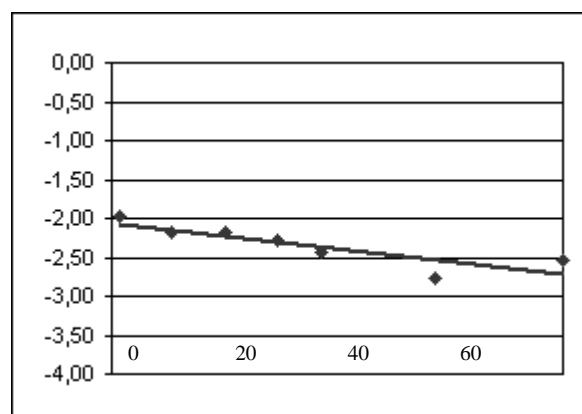
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,011

Ln Co -2,057

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,733

Tiempo de vida medio (días) 62,99



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,877	5,8
8	-2,020	6,4
15	-2,257	8,0
22	-2,232	17,3
28	-2,299	8,0
43	-2,718	8,0
60	-2,626	21,5

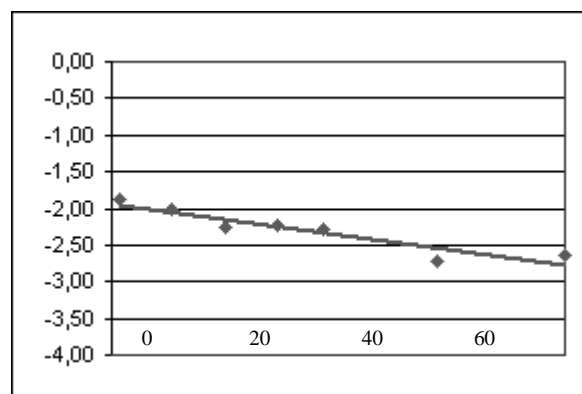
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,014

Ln Co -1,945

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,864

Tiempo de vida medio (días) 50,84



## ENDOSULFAN ALFA

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-3,072	8,7
3	-3,065	12,9
6	-3,170	10,4
15	-3,131	16,2
28	-3,065	3,3
60	-3,297	11,8

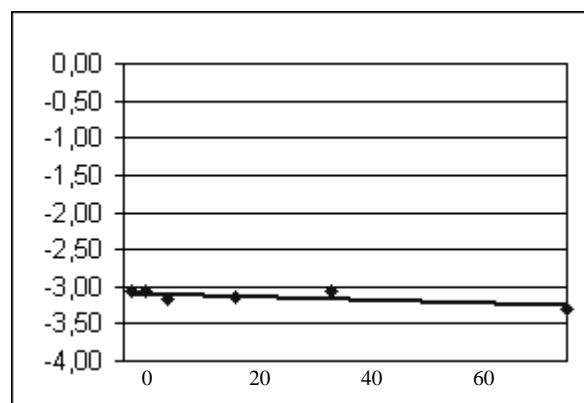
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,003

Ln Co -3,075

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,586

Tiempo de vida medio (días) 223,96



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,659	10,8
8	-3,030	12,5
15	-2,944	7,7
22	-3,065	8,7
28	-3,086	17,7
43	-3,474	0,0
60	-3,576	21,4

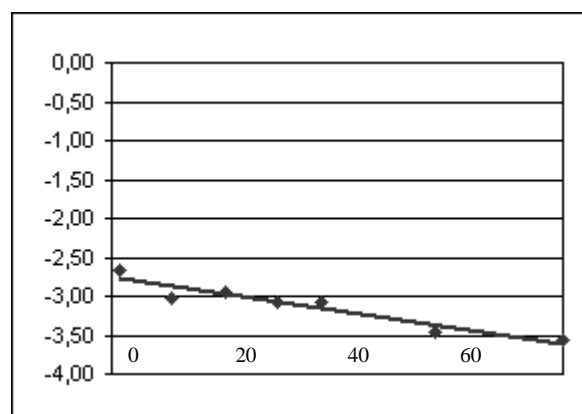
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,015

Ln Co -2,752

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,906

Tiempo de vida medio (días) 47,76



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,786	6,1
8	-2,775	3,3
15	-2,950	10,5
22	-3,037	13,0
28	-3,101	2,2
43	-3,352	17,4
60	-3,650	20,4

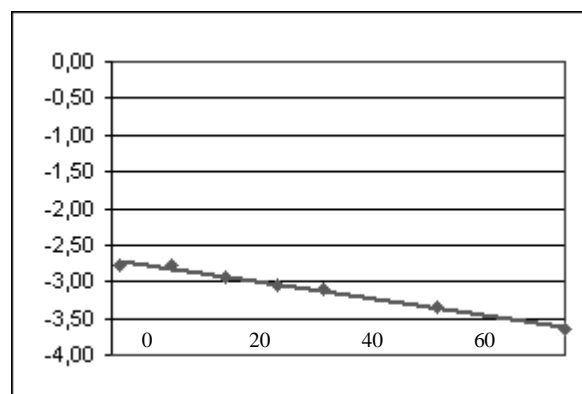
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,015

Ln Co -2,708

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,985

Tiempo de vida medio (días) 45,52



## ENDOSULFAN BETA

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-3,147	12,9
3	-3,094	1,3
6	-3,261	1,5
10	-3,270	11,5
15	-3,236	12,8
28	-3,186	7,4
60	-3,186	11,9

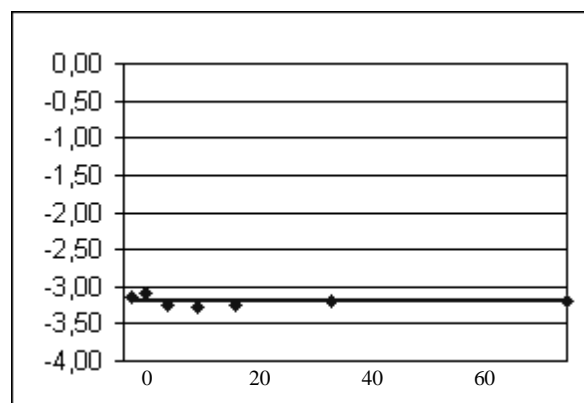
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,000

Ln Co -3,195

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,002

Tiempo de vida medio (días) 4925,16



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,617	11,0
8	-2,957	13,5
15	-2,759	15,0
22	-2,819	25,2
28	-2,982	25,8
43	-3,219	8,7
60	-3,236	14,0

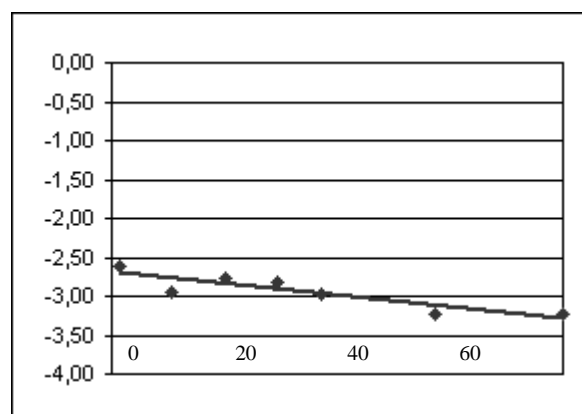
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,010

Ln Co -2,690

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,783

Tiempo de vida medio (días) 69,83



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,775	7,4
8	-2,718	13,5
15	-2,876	14,3
22	-2,836	6,0
28	-3,030	8,6
43	-3,202	9,9
60	-3,288	10,8

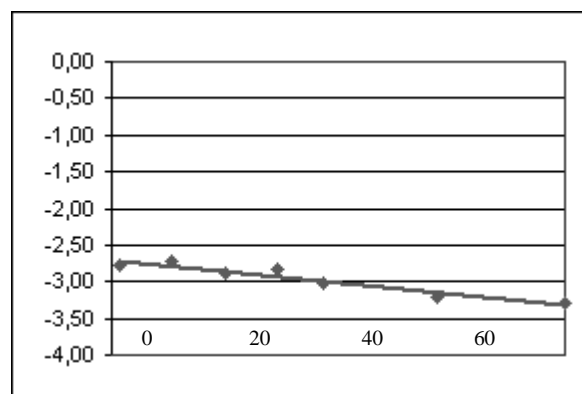
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,010

Ln Co -2,703

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,919

Tiempo de vida medio (días) 68,01



## ENDOSULFAN SULFATO

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,526	13,2
3	-2,423	12,4
6	-2,401	5,6
10	-2,786	3,7
15	-2,538	18,6
28	-2,457	9,7
60	-2,401	24,5

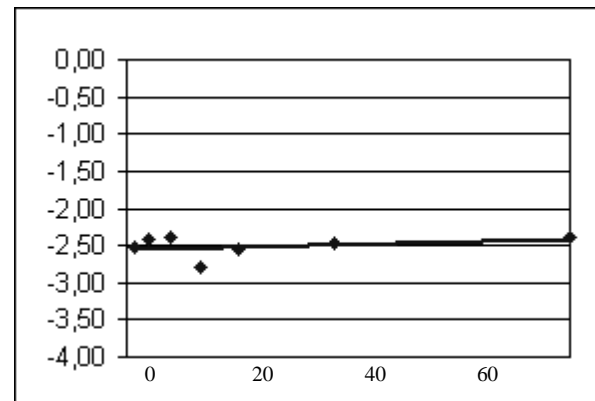
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K -0,002

Ln Co -2,539

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,089

Tiempo de vida medio (días) -353,89



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,790	9,4
8	-1,936	12,2
15	-1,882	2,7
22	-2,093	16,0
28	-2,286	24,1
43	-2,101	9,9
60	-2,461	14,1

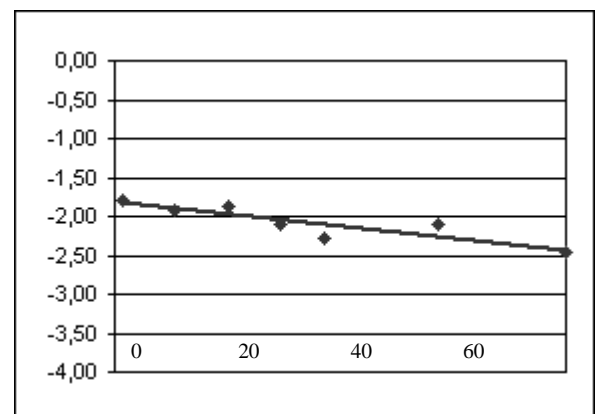
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,010

Ln Co -1,822

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,784

Tiempo de vida medio (días) 68,26



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,858	15,8
8	-1,735	19,6
15	-1,814	9,7
28	-2,219	8,4
43	-2,293	12,9
60	-2,568	11,2

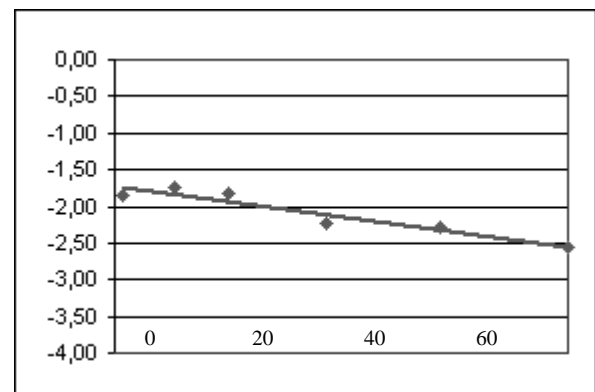
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,014

Ln Co -1,720

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,907

Tiempo de vida medio (días) 49,63



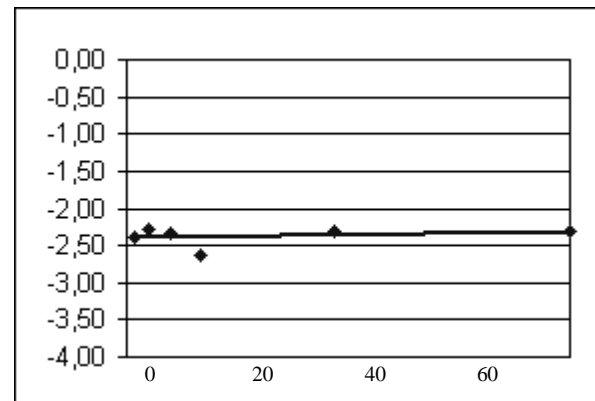
## ESFENVALERATO

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,390	11,8
3	-2,289	11,8
6	-2,336	3,9
10	-2,622	23,4
28	-2,306	2,1
60	-2,309	12,7

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	-0,002
Ln Co	-2,403
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,075
Tiempo de vida medio (días)	-456,41

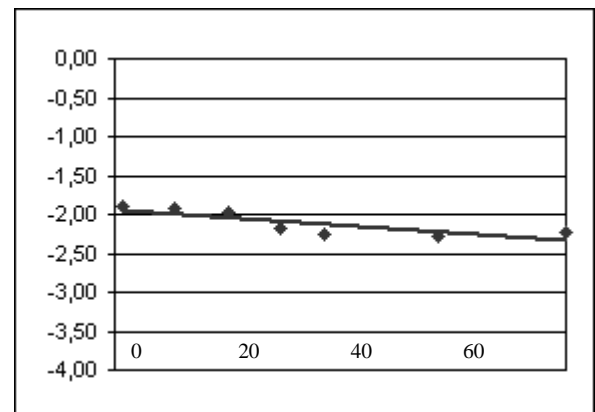


### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,899	8,5
8	-1,915	9,0
15	-1,981	17,6
22	-2,177	20,8
28	-2,267	17,5
43	-2,276	4,8
60	-2,226	3,3

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,007
Ln Co	-1,936
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,674
Tiempo de vida medio (días)	103,34

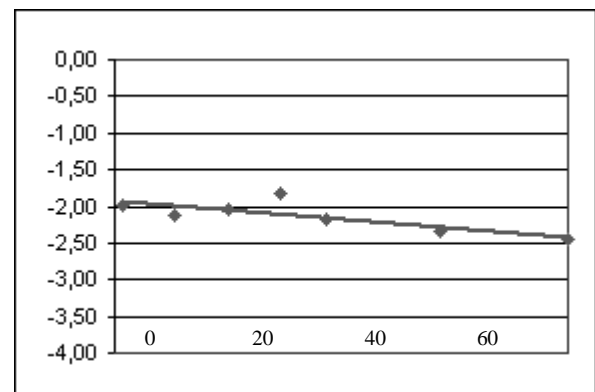


### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,998	2,8
8	-2,115	6,3
15	-2,035	3,8
22	-1,826	7,6
28	-2,169	2,7
43	-2,340	4,3
60	-2,453	9,5

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,008
Ln Co	-1,929
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,617
Tiempo de vida medio (días)	85,57





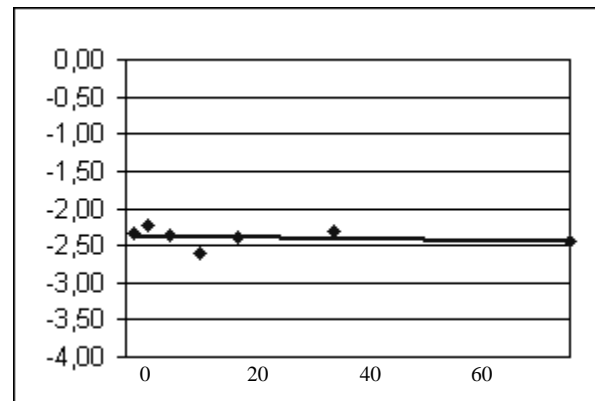
## ETION

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,343	13,5
3	-2,219	11,7
6	-2,364	5,3
10	-2,604	19,9
15	-2,379	17,6
28	-2,319	6,8
60	-2,438	9,5

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,001
Ln Co	-2,359
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,049
Tiempo de vida medio (días)	550,68

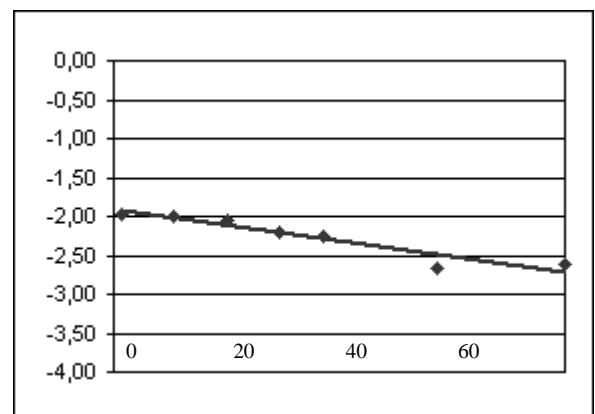


### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,971	5,5
8	-2,005	5,8
15	-2,051	11,9
22	-2,198	17,1
28	-2,254	18,7
43	-2,655	8,1
60	-2,622	14,1

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,013
Ln Co	-1,918
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,909
Tiempo de vida medio (días)	52,66

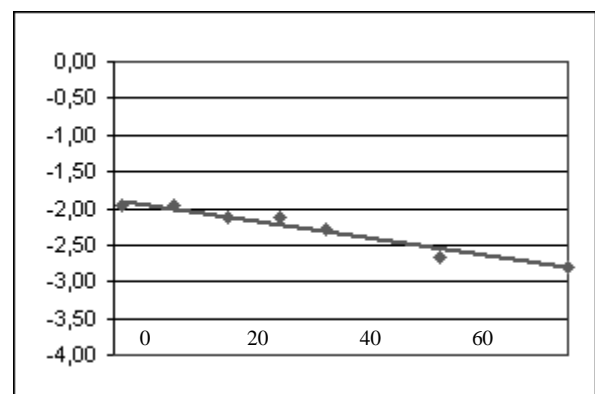


### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,961	2,9
8	-1,968	8,3
15	-2,126	6,3
22	-2,126	6,4
28	-2,273	7,3
43	-2,655	8,3
60	-2,791	22,9

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,016
Ln Co	-1,876
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,956
Tiempo de vida medio (días)	44,33



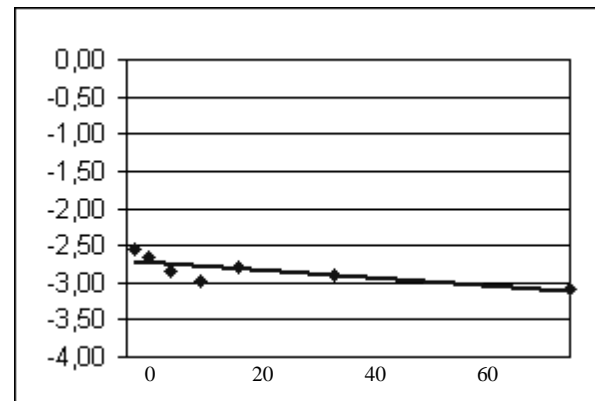
## ETOFUMESATO

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,551	7,8
3	-2,650	12,8
6	-2,859	2,0
10	-2,989	16,1
15	-2,797	13,0
28	-2,913	3,8
60	-3,086	7,0

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,007
Ln Co	-2,716
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,565
Tiempo de vida medio (días)	102,53

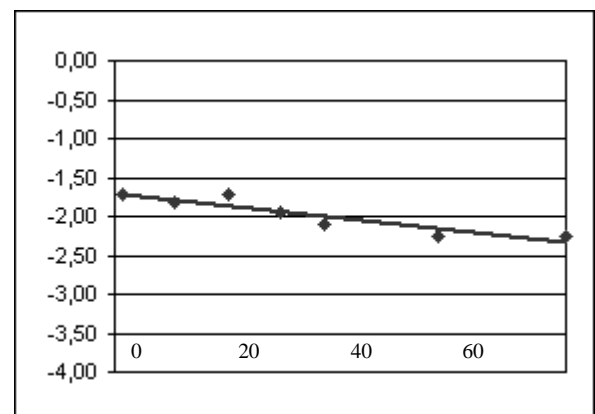


### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,709	1,7
8	-1,818	6,2
15	-1,724	6,5
22	-1,945	8,9
28	-2,096	9,9
43	-2,251	2,4
60	-2,267	6,4

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,011
Ln Co	-1,701
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,872
Tiempo de vida medio (días)	64,56

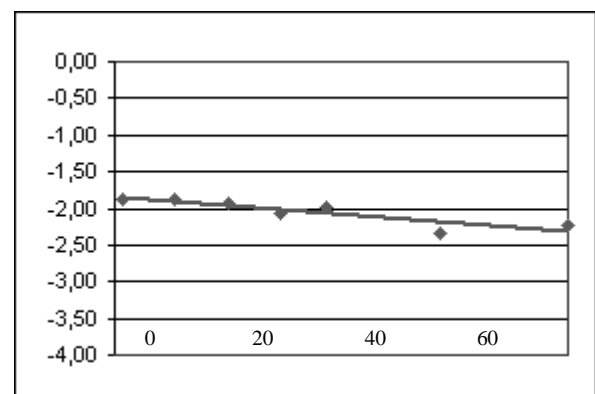


### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,875	7,0
8	-1,884	17,5
15	-1,933	8,2
22	-2,069	12,4
28	-1,976	10,7
43	-2,343	2,8
60	-2,241	2,0

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,008
Ln Co	-1,847
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,781
Tiempo de vida medio (días)	88,22



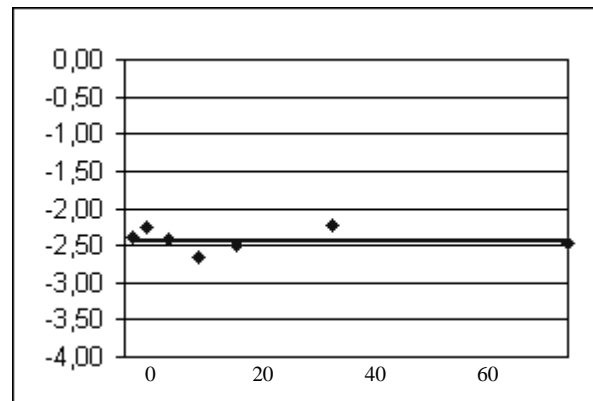
## FEMPROPATRINA

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,382	13,6
3	-2,263	20,7
6	-2,404	3,6
10	-2,650	8,0
15	-2,501	17,3
28	-2,238	8,9
60	-2,473	14,3

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,001
Ln Co	-2,406
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,007
Tiempo de vida medio (días)	1206,03

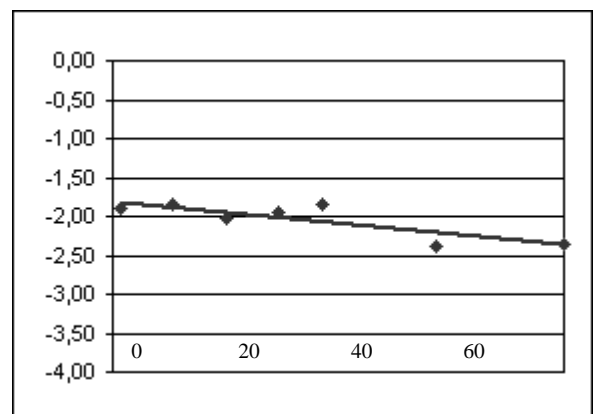


### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,897	3,5
8	-1,849	9,4
15	-2,038	19,8
22	-1,947	4,7
28	-1,841	21,8
43	-2,397	15,6
60	-2,350	21,1

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,009
Ln Co	-1,809
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,673
Tiempo de vida medio (días)	74,19

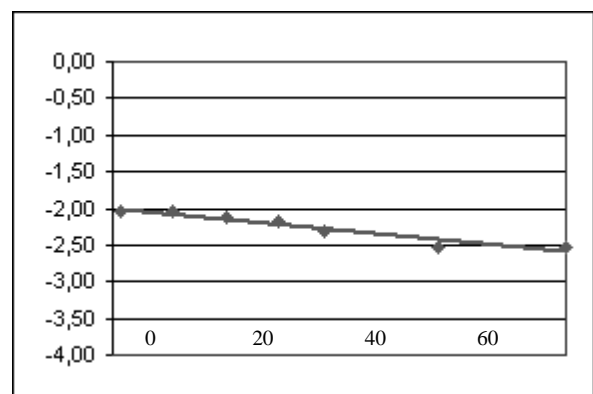


### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,048	8,8
8	-2,051	12,1
15	-2,129	6,6
22	-2,189	2,4
28	-2,306	18,1
43	-2,530	4,0
60	-2,517	11,5

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,010
Ln Co	-2,011
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,918
Tiempo de vida medio (días)	72,52



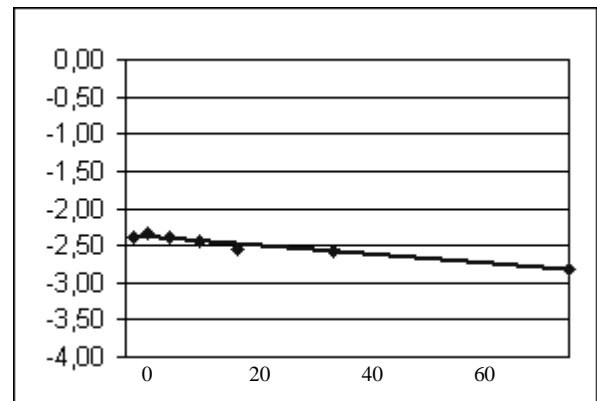
## FENAZAQUINA

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,393	10,3
3	-2,333	11,5
6	-2,379	6,6
10	-2,450	21,7
15	-2,555	15,4
28	-2,568	5,4
60	-2,819	9,7

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,008
Ln Co	-2,363
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,938
Tiempo de vida medio (días)	89,48

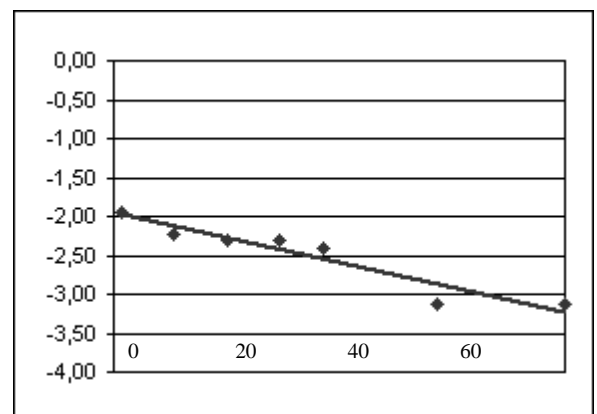


### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,950	4,7
8	-2,232	9,2
15	-2,316	9,4
22	-2,303	21,5
28	-2,412	18,2
43	-3,139	7,1
60	-3,139	21,4

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,021
Ln Co	-1,961
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,899
Tiempo de vida medio (días)	32,62

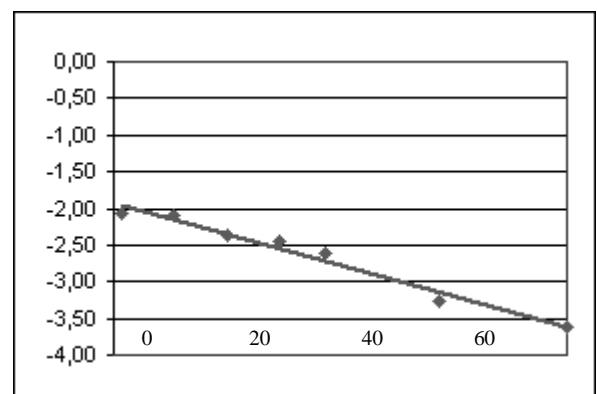


### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,074	4,7
8	-2,106	4,5
15	-2,379	10,0
22	-2,442	8,7
28	-2,608	8,6
43	-3,261	19,2
60	-3,624	22,0

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,028
Ln Co	-1,929
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,973
Tiempo de vida medio (días)	24,58



## FENCLORFOS

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,364	15,3
3	-2,347	11,1
6	-2,473	3,4
10	-2,534	20,5
15	-2,493	17,6
28	-2,361	10,4
60	-2,581	12,5

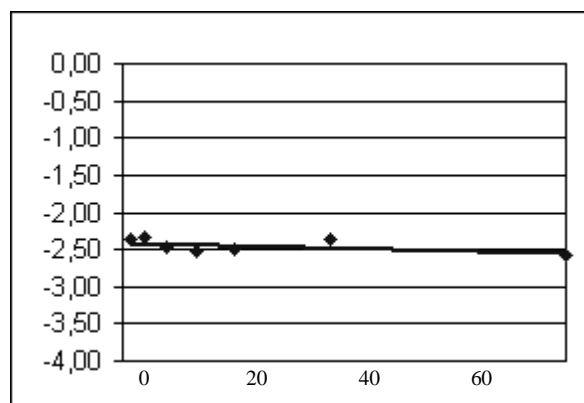
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,003

Ln Co -2,406

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,315

Tiempo de vida medio (días) 274,31



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,002	3,2
8	-1,873	9,5
15	-2,126	9,8
22	-2,412	15,1
28	-2,530	20,1
43	-2,836	7,1
60	-2,882	15,3

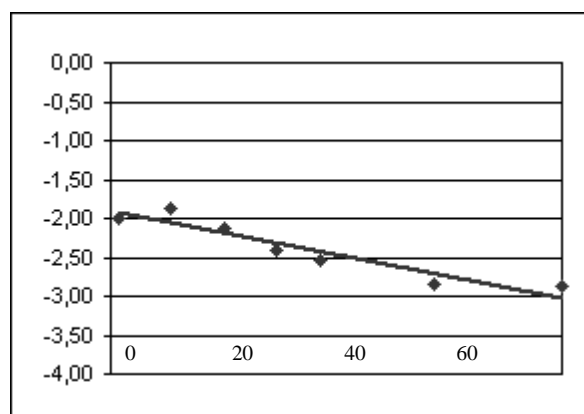
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,018

Ln Co -1,917

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,896

Tiempo de vida medio (días) 37,84



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,908	3,1
8	-1,973	6,9
15	-2,148	8,7
22	-1,862	12,3
28	-2,375	8,4
43	-2,759	10,2
60	-3,044	19,0

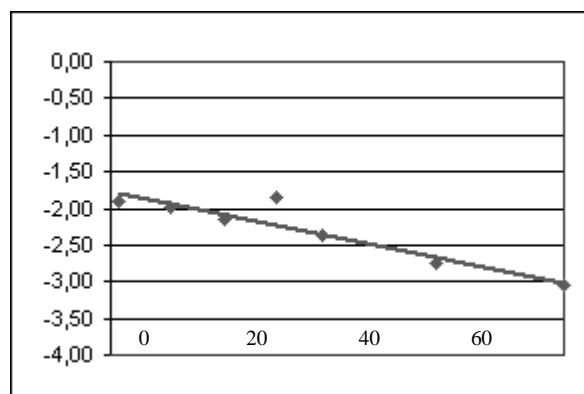
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,021

Ln Co -1,773

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,869

Tiempo de vida medio (días) 33,54



## FENVALERATO

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,219	11,4
3	-2,186	13,7
6	-2,137	9,0
10	-2,430	26,6
15	-2,564	12,4
28	-2,260	14,4
60	-2,461	5,9

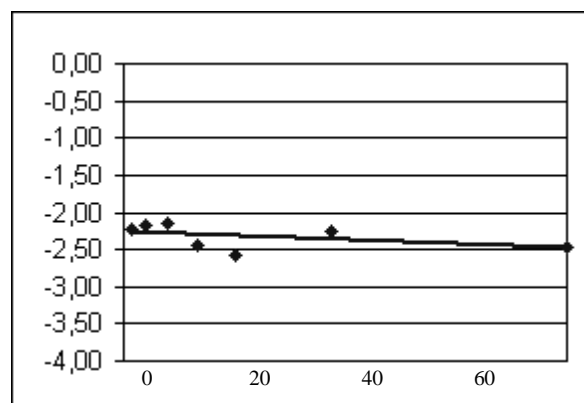
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,004

Ln Co -2,257

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,228

Tiempo de vida medio (días) 186,61



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,677	4,2
8	-1,737	14,2
15	-1,915	15,7
22	-1,938	27,5
28	-1,952	22,1
43	-2,226	2,4
60	-2,276	7,3

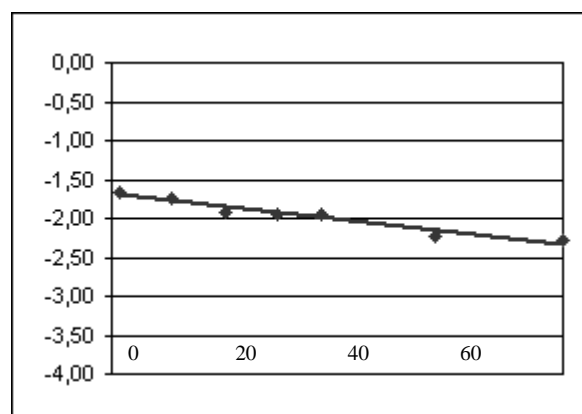
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,011

Ln Co -1,691

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,945

Tiempo de vida medio (días) 65,16



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,833	6,0
8	-1,760	8,6
15	-2,025	15,1
28	-2,038	9,1
43	-2,386	5,8
60	-2,427	13,1

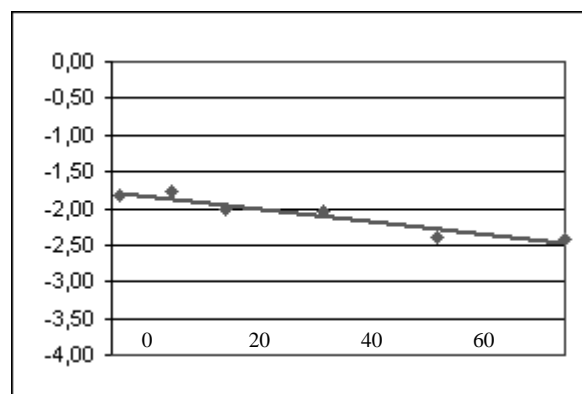
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,012

Ln Co -1,776

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,901

Tiempo de vida medio (días) 59,29



## FLUCITRINATO

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,319	13,0
3	-2,267	12,1
6	-2,326	6,8
10	-2,509	13,7
15	-2,626	9,7
28	-2,560	3,3
60	-2,372	7,8

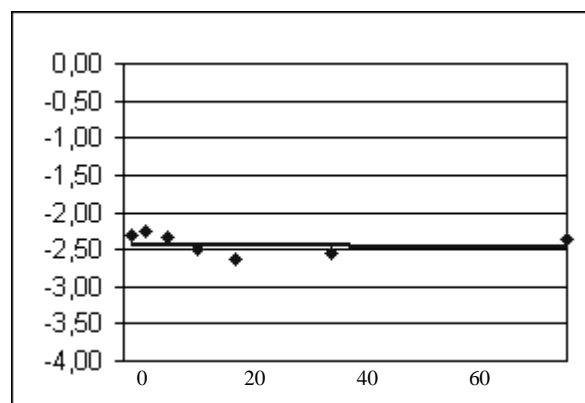
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,001

Ln Co -2,404

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,034

Tiempo de vida medio (días) 564,70



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,917	4,9
8	-2,027	2,4
15	-1,983	2,1
22	-2,134	13,2
28	-2,267	16,6
43	-2,595	6,3
60	-2,434	11,9

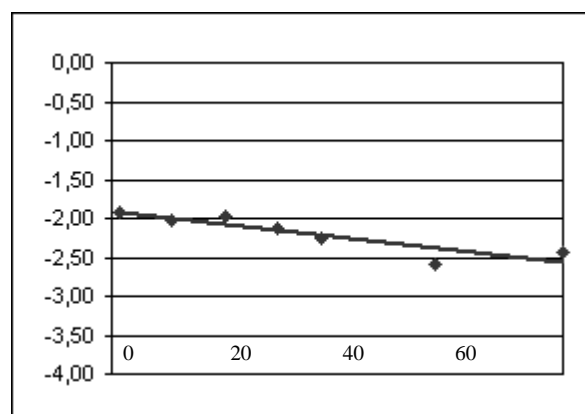
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,011

Ln Co -1,918

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,800

Tiempo de vida medio (días) 63,58



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,952	8,6
8	-1,995	5,9
15	-2,045	13,9
22	-1,936	9,4
28	-2,123	11,7
43	-2,555	12,7
60	-2,669	19,6

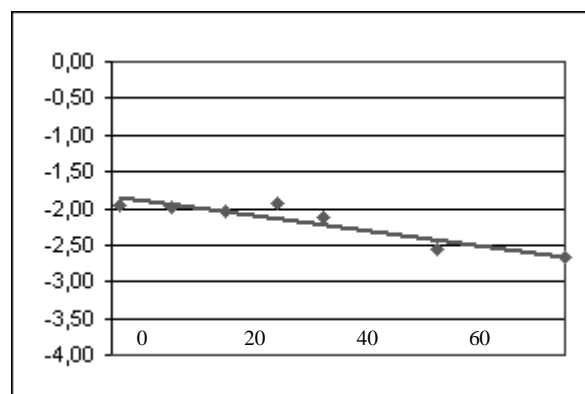
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,014

Ln Co -1,839

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,854

Tiempo de vida medio (días) 51,03



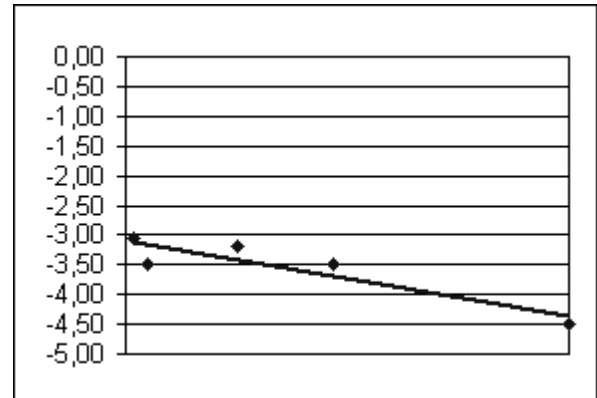
## FOSALON

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Media	DSR
1	-3,051	23,6
3	-3,485	24,7
15	-3,202	2,8
28	-3,507	3,3
60	-4,480	22,2

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,021
Ln Co	-3,093
Coeficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,838
Tiempo de vida medio (días)	<b>32,80</b>

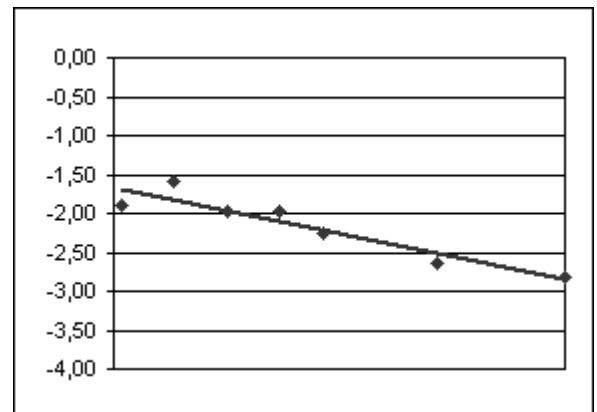


### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Media	DSR
1	-1,888	3,0
8	-1,601	13,9
15	-1,981	8,4
22	-1,981	12,6
28	-2,263	13,4
43	-2,650	5,7
60	-2,813	14,8

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,020
Ln Co	-1,665
Coeficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,888
Tiempo de vida medio (días)	<b>34,86</b>

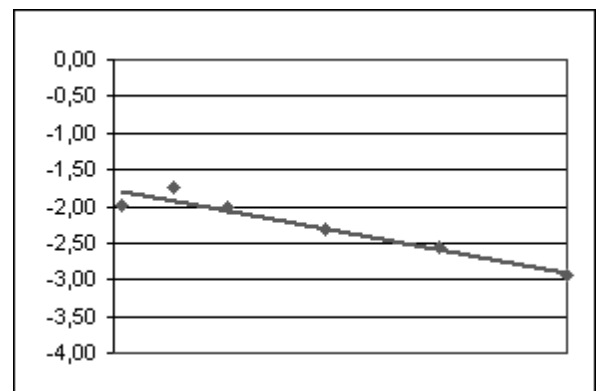


### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Media	DSR
1	-1,983	3,0
8	-1,749	13,0
15	-2,002	6,3
28	-2,319	13,2
43	-2,568	10,5
60	-2,931	15,2

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,019
Ln Co	-1,775
Coeficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,925
Tiempo de vida medio (días)	<b>37,04</b>





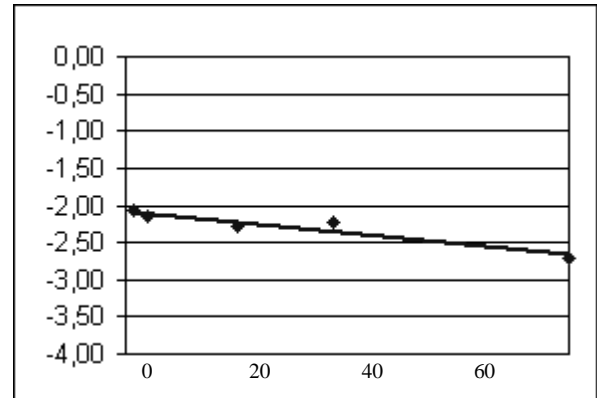
## IMAZALIL

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,074	11,0
3	-2,143	24,5
15	-2,293	12,9
28	-2,226	18,7
60	-2,703	28,5

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,010
Ln Co	-2,080
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,904
Tiempo de vida medio (días)	71,39

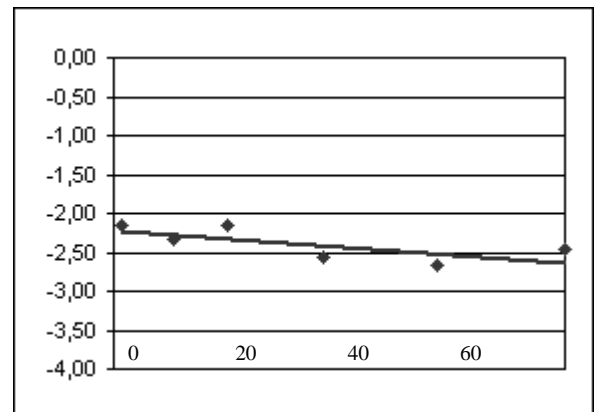


### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,163	13,7
8	-2,330	5,9
15	-2,166	19,2
28	-2,570	17,6
43	-2,674	22,5
60	-2,471	9,2

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,007
Ln Co	-2,219
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,521
Tiempo de vida medio (días)	101,65

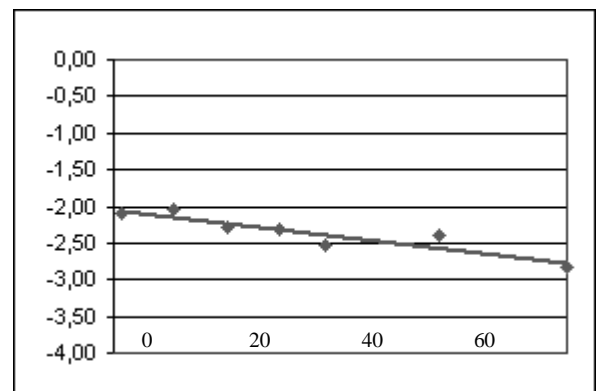


### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,085	6,8
8	-2,040	3,5
15	-2,280	3,0
22	-2,313	6,1
28	-2,538	14,3
43	-2,382	16,3
60	-2,825	27,1

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,012
Ln Co	-2,050
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,830
Tiempo de vida medio (días)	58,10



## LAMBDA-CIHALOTRINA

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,469	10,3
3	-2,273	12,7
6	-2,306	14,2
15	-2,543	9,5
28	-2,146	11,8
60	-2,354	19,2

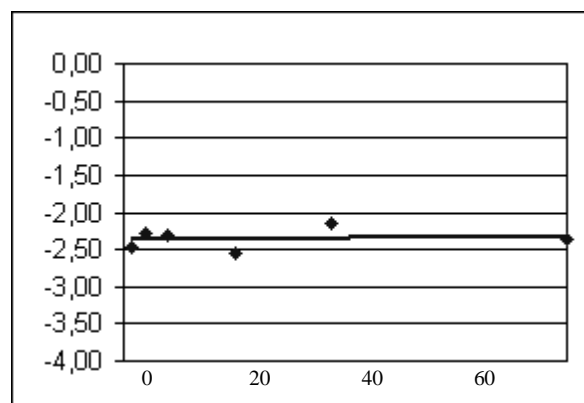
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K -0,001

Ln Co -2,369

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,031

Tiempo de vida medio (días) -627,63



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,897	2,4
8	-1,976	7,6
15	-2,033	20,2
22	-2,056	24,4
28	-2,096	21,7
43	-2,313	6,1
60	-2,659	5,7

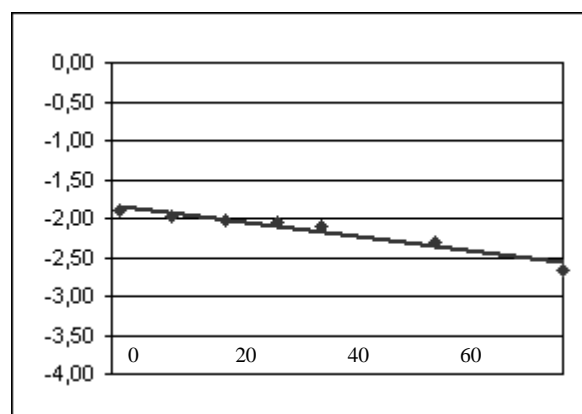
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,012

Ln Co -1,836

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,941

Tiempo de vida medio (días) 56,45



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,045	5,1
8	-2,048	6,1
15	-2,129	9,2
22	-1,976	8,5
28	-2,169	5,8
60	-3,016	9,4

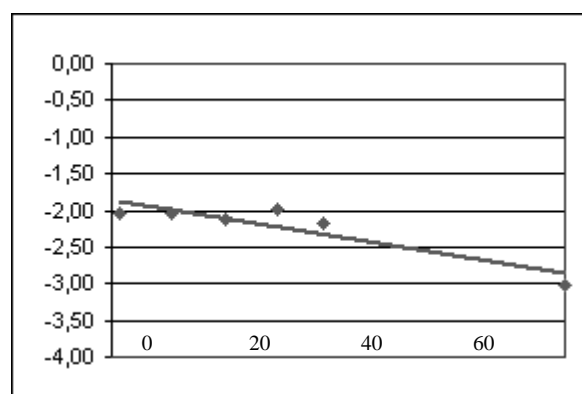
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,017

Ln Co -1,853

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,812

Tiempo de vida medio (días) 40,97



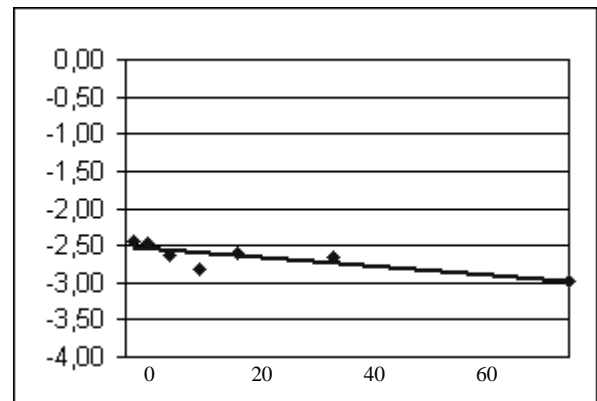
## LINDANO

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,446	8,3
3	-2,465	14,7
6	-2,636	4,5
10	-2,808	18,8
15	-2,608	15,1
28	-2,655	4,6
60	-2,976	8,5

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,007
Ln Co	-2,527
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,669
Tiempo de vida medio (días)	94,46

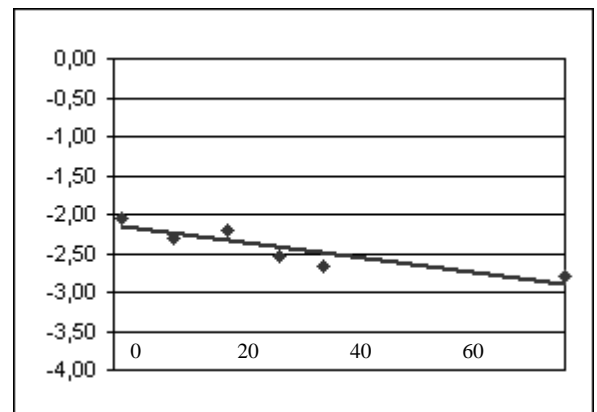


### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,056	6,7
8	-2,309	3,1
15	-2,198	11,9
22	-2,526	28,1
28	-2,659	19,2
60	-2,802	19,0

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,012
Ln Co	-2,150
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,806
Tiempo de vida medio (días)	56,20

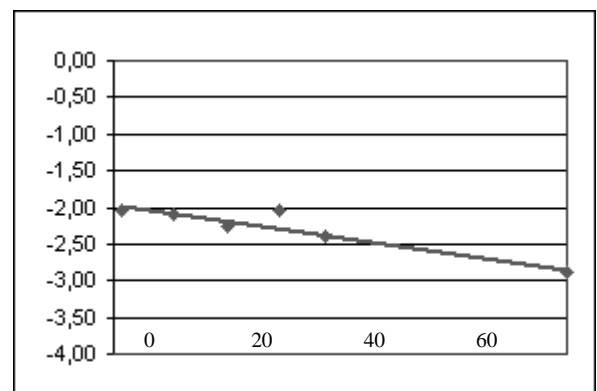


### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,040	9,6
8	-2,087	4,9
15	-2,270	10,4
22	-2,045	8,7
28	-2,408	4,8
60	-2,894	11,6

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,015
Ln Co	-1,962
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,865
Tiempo de vida medio (días)	47,06



## METRIBUCINA

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,517	10,1
3	-2,538	12,1
6	-2,708	0,9
10	-2,876	22,8
15	-2,650	17,1
28	-2,626	4,9
60	-3,030	6,0

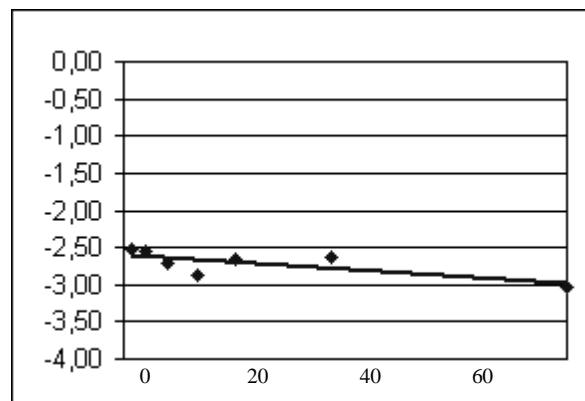
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,007

Ln Co -2,589

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,558

Tiempo de vida medio (días) 103,92



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,077	4,5
8	-2,343	8,9
15	-2,148	6,9
22	-2,364	20,3
28	-2,465	17,8
43	-2,698	3,7
60	-2,604	13,0

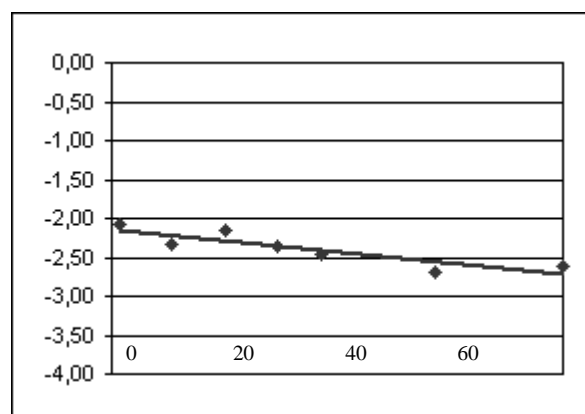
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,010

Ln Co -2,145

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,749

Tiempo de vida medio (días) 72,93



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,085	1,7
8	-2,051	5,1
15	-2,223	8,4
22	-2,340	10,1
28	-2,303	7,2
43	-2,586	6,8
60	-2,693	14,9

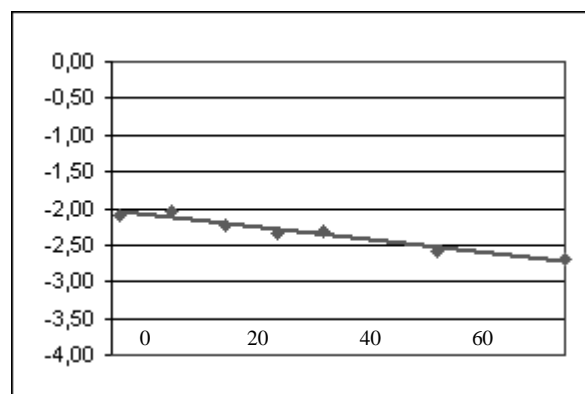
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,011

Ln Co -2,037

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,950

Tiempo de vida medio (días) 60,67



## OXIFLUORFEN

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,299	11,9
3	-2,350	13,3
6	-2,438	2,9
10	-2,728	10,0
15	-2,465	14,3
28	-2,547	1,5
60	-2,613	6,4

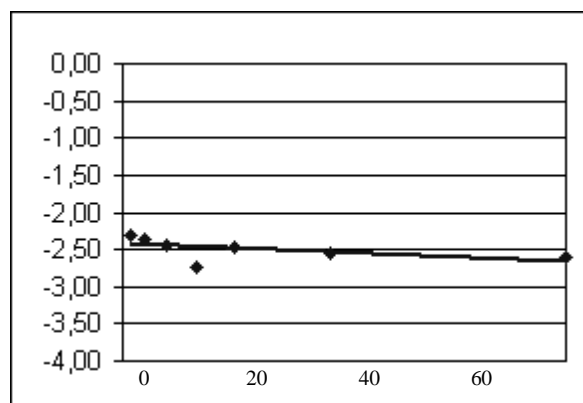
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,004

Ln Co -2,425

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,279

Tiempo de vida medio (días) 182,39



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,010	3,3
8	-2,131	11,8
15	-2,048	8,2
22	-2,038	16,7
28	-2,126	19,9
43	-2,430	8,2
60	-2,354	9,6

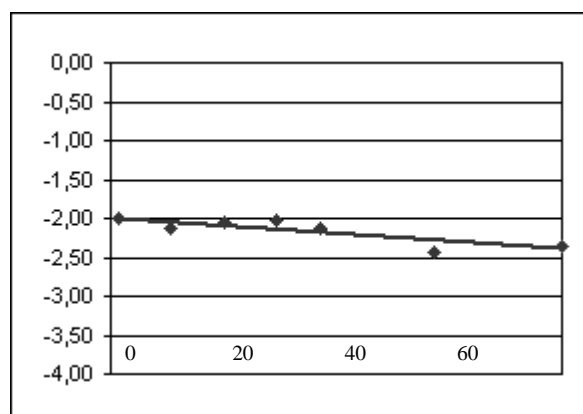
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,007

Ln Co -1,991

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,712

Tiempo de vida medio (días) 102,48



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,959	4,3
8	-1,976	12,7
15	-2,098	7,1
22	-2,219	11,7
28	-2,372	8,7
43	-2,397	7,7
60	-2,473	10,8

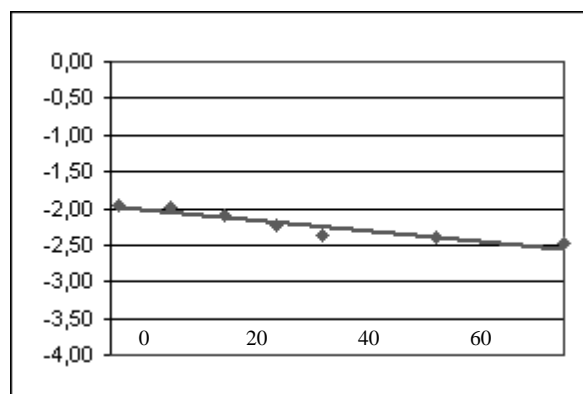
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,010

Ln Co -1,972

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,884

Tiempo de vida medio (días) 72,68



## PARATION-ETILO

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,501	10,6
3	-2,408	14,7
6	-2,534	7,7
10	-2,888	13,2
15	-2,555	16,6
28	-2,595	3,1
60	-2,813	8,8

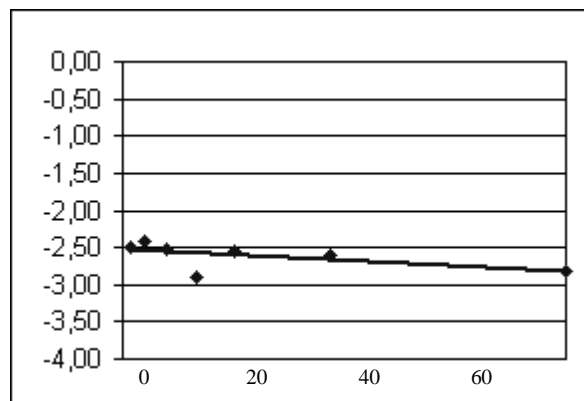
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,005

Ln Co -2,531

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,314

Tiempo de vida medio (días) 148,19



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,988	5,5
8	-2,079	2,9
15	-2,134	3,4
22	-2,192	25,1
28	-2,273	18,5
43	-2,703	7,9
60	-2,534	28,0

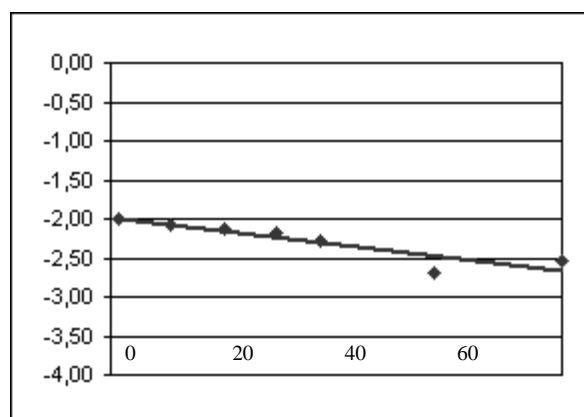
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,011

Ln Co -1,986

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,815

Tiempo de vida medio (días) 61,25



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,010	6,8
8	-2,010	5,4
15	-2,174	11,5
22	-1,945	26,3
28	-2,330	4,6
43	-2,664	13,3
60	-2,693	10,5

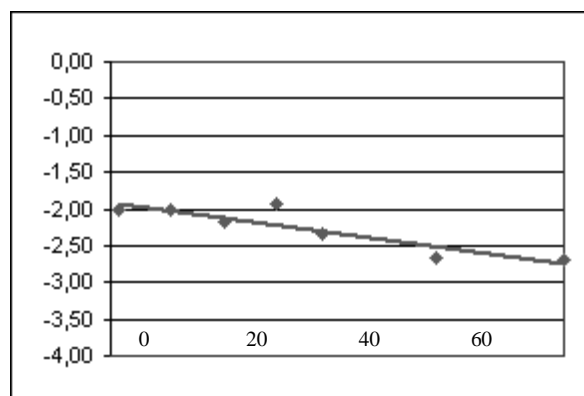
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,014

Ln Co -1,914

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,810

Tiempo de vida medio (días) 50,57



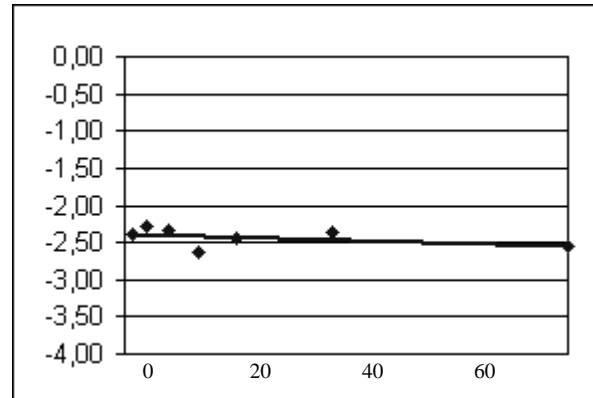
## PENDIMETALINA

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,379	10,8
3	-2,283	11,3
6	-2,323	4,4
10	-2,631	19,1
15	-2,450	13,4
28	-2,364	4,9
60	-2,560	9,4

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,003
Ln Co	-2,376
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,221
Tiempo de vida medio (días)	240,39

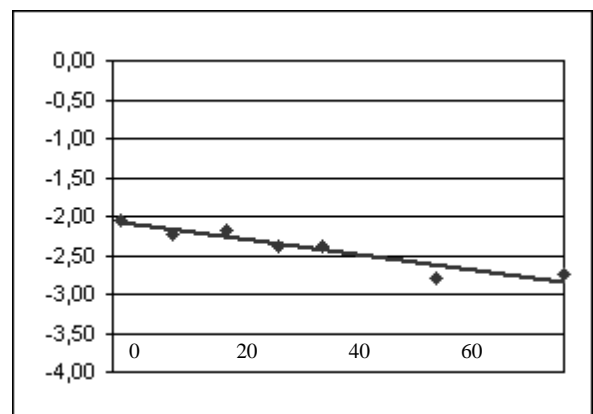


### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,048	4,3
8	-2,229	9,5
15	-2,180	8,7
22	-2,375	18,3
28	-2,393	15,6
43	-2,786	8,9
60	-2,744	18,7

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,013
Ln Co	-2,068
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,895
Tiempo de vida medio (días)	53,82

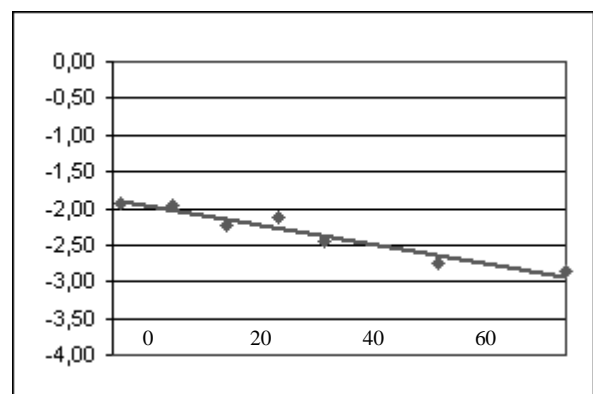


### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,938	4,2
8	-1,966	6,4
15	-2,219	10,1
22	-2,131	11,0
28	-2,453	8,4
43	-2,739	7,9
60	-2,865	23,7

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,017
Ln Co	-1,893
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,938
Tiempo de vida medio (días)	40,12



## PERMETRINA

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,379	9,8
3	-2,299	13,3
6	-2,323	9,7
10	-2,513	24,8
15	-2,438	18,3
28	-2,195	7,5
60	-2,485	17,2

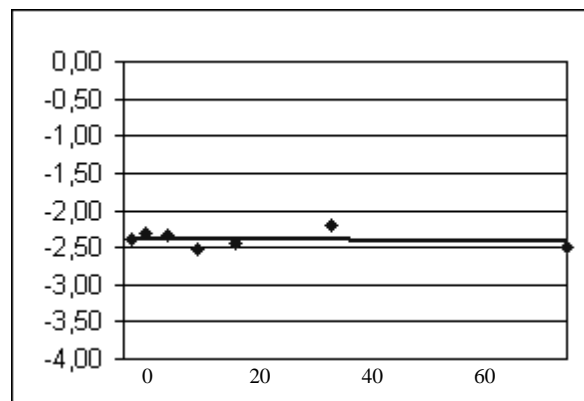
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,001

Ln Co -2,354

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,053

Tiempo de vida medio (días) 557,48



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,952	3,9
8	-2,137	6,8
15	-2,012	14,5
22	-2,232	24,0
28	-2,106	13,9
43	-2,177	3,3
60	-2,174	1,3

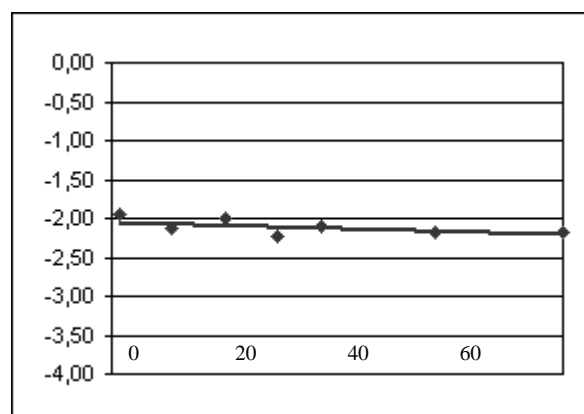
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,003

Ln Co -2,039

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,368

Tiempo de vida medio (días) 237,18



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,069	1,2
8	-1,990	12,9
15	-2,079	9,7
22	-1,981	5,7
28	-2,241	3,8
43	-2,183	4,9
60	-2,286	16,0

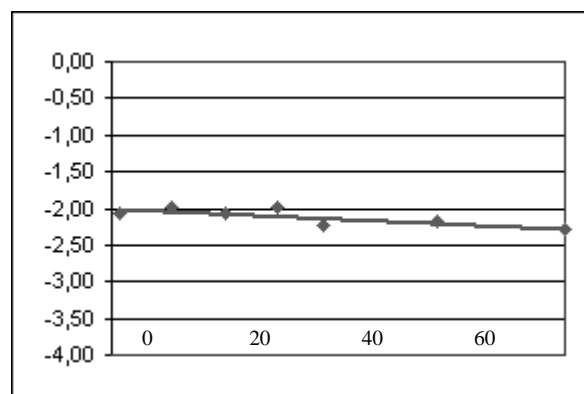
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,005

Ln Co -2,003

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,610

Tiempo de vida medio (días) 151,57





## PIRIDABEN

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,336	16,8
3	-2,157	14,2
6	-2,210	9,3
10	-2,530	22,1
15	-2,393	16,6
28	-2,343	4,2
60	-2,390	11,6

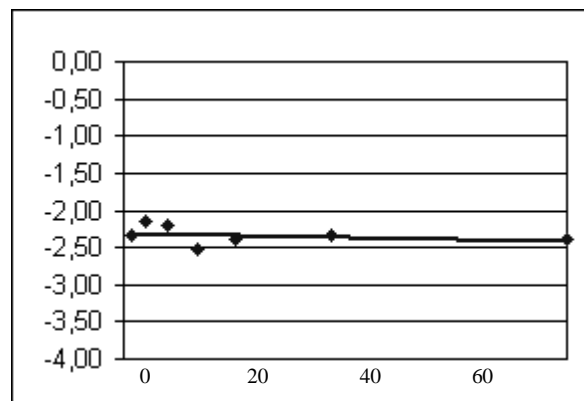
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,002

Ln Co -2,305

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,097

Tiempo de vida medio (días) 375,33



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,134	5,5
8	-2,151	20,6
15	-2,117	3,7
22	-2,210	24,0
28	-2,219	17,5
43	-2,505	0,7
60	-2,313	14,9

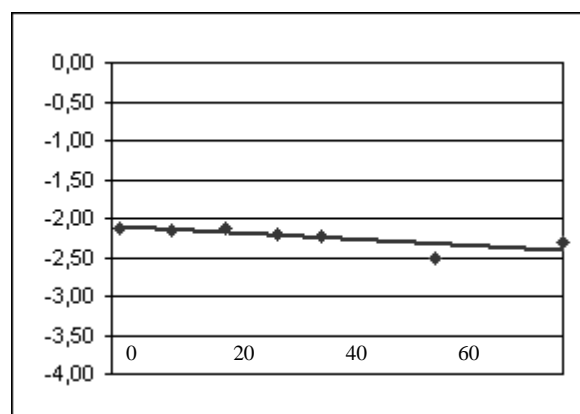
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,005

Ln Co -2,110

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,568

Tiempo de vida medio (días) 139,02



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,012	6,0
8	-1,990	8,1
15	-2,148	16,2
22	-2,010	6,1
28	-2,299	9,3
43	-2,568	7,6
60	-2,438	13,3

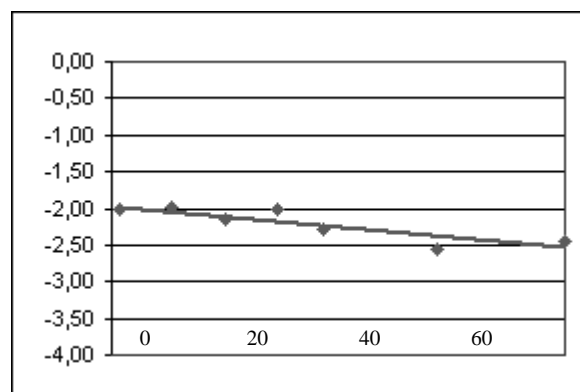
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,010

Ln Co -1,966

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,736

Tiempo de vida medio (días) 71,93



## PIRIMETANIL

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Media	DSR
1	-2,655	9,1
3	-2,708	12,0
6	-2,813	2,9
10	-2,759	15,9
15	-2,664	8,7
28	-2,693	6,7
60	-2,836	10,3

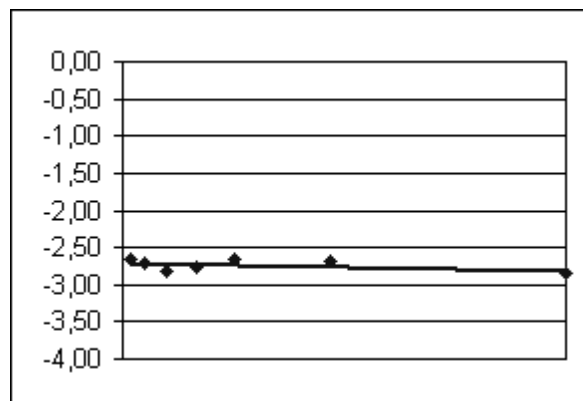
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,002

Ln Co -2,701

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,271

Tiempo de vida medio (días) 385,68



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Media	DSR
1	-2,112	2,9
8	-1,981	12,1
15	-1,843	17,1
22	-1,964	38,5
28	-1,947	20,1
43	-2,174	3,3
60	-2,074	14,4

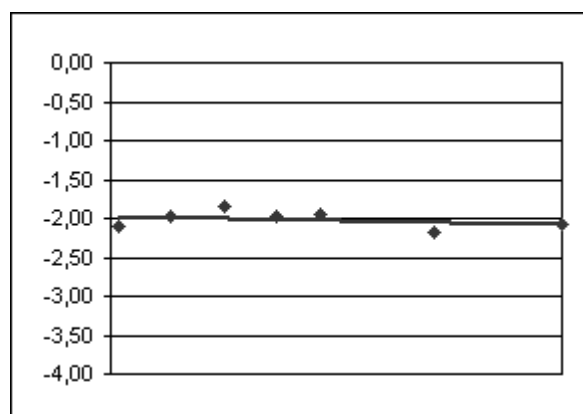
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,002

Ln Co -1,965

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,123

Tiempo de vida medio (días) 360,14



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Media	DSR
1	-2,123	2,4
8	-1,973	6,9
15	-2,120	10,6
22	-2,002	4,6
28	-2,025	10,7
43	-2,226	9,4
60	-2,174	6,5

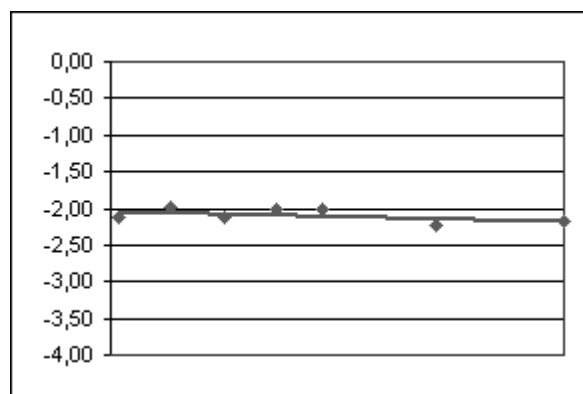
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,003

Ln Co -2,029

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,300

Tiempo de vida medio (días) 276,32



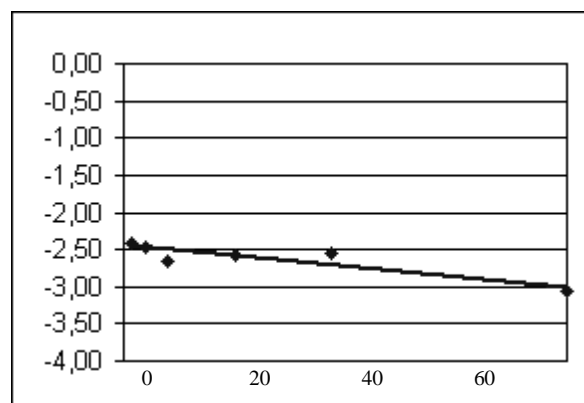
## PIRIMIFOS-METILO

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,408	13,5
3	-2,461	10,6
6	-2,645	4,2
15	-2,568	18,3
28	-2,543	5,3
60	-3,072	10,9

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,010
Ln Co	-2,437
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,808
Tiempo de vida medio (días)	72,78

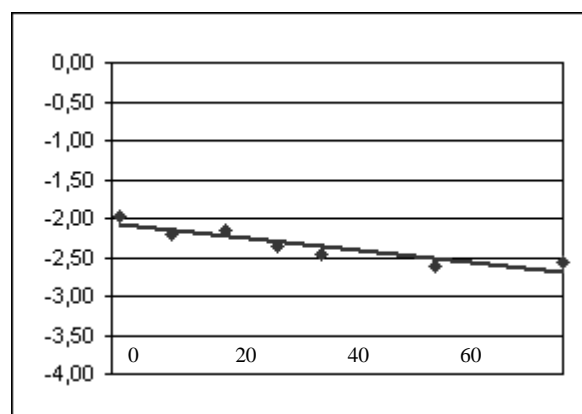


### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,964	3,5
8	-2,207	6,0
15	-2,143	10,8
22	-2,350	14,7
28	-2,469	18,5
43	-2,622	2,1
60	-2,564	18,2

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,010
Ln Co	-2,066
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,809
Tiempo de vida medio (días)	66,10

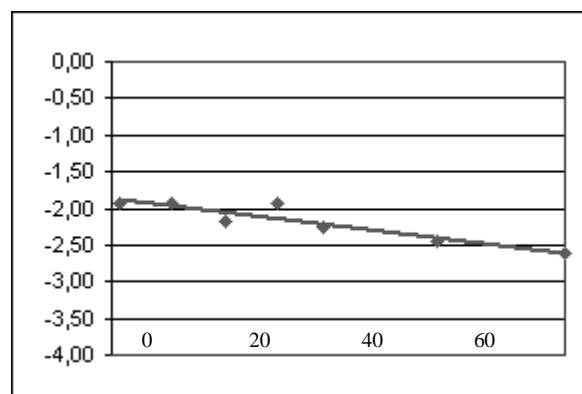


### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,922	4,7
8	-1,933	5,3
15	-2,180	9,0
22	-1,938	7,3
28	-2,270	8,7
43	-2,450	10,4
60	-2,599	22,9

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,012
Ln Co	-1,876
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,852
Tiempo de vida medio (días)	56,79



## PIRIPROXIFEN

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,027	20,0
3	-2,283	11,3
6	-2,040	1,3
10	-2,347	18,0
15	-2,283	13,8
28	-2,020	3,7
60	-2,276	19,9

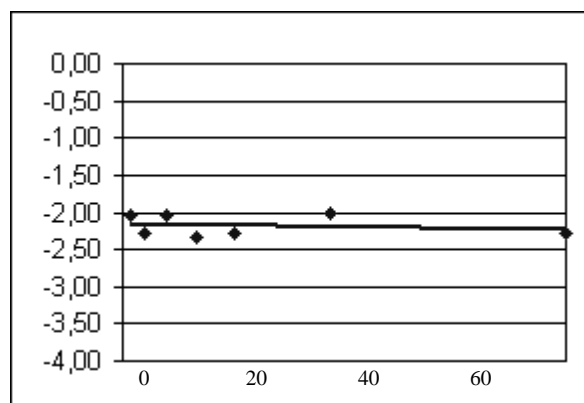
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,001

Ln Co -2,158

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,038

Tiempo de vida medio (días) 508,67



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,943	9,5
8	-1,849	5,7
15	-2,048	23,7
22	-2,257	29,9
28	-2,177	15,2
43	-2,457	5,9
60	-2,501	8,8

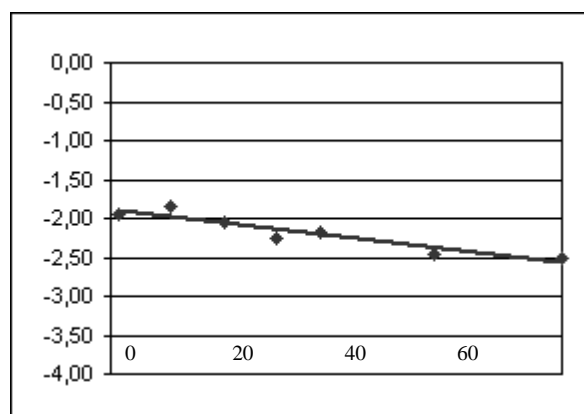
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,011

Ln Co -1,890

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,878

Tiempo de vida medio (días) 61,28



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,884	13,1
8	-1,973	3,8
15	-2,112	23,6
22	-2,157	12,5
28	-2,180	23,4
43	-2,698	22,2
60	-2,819	15,6

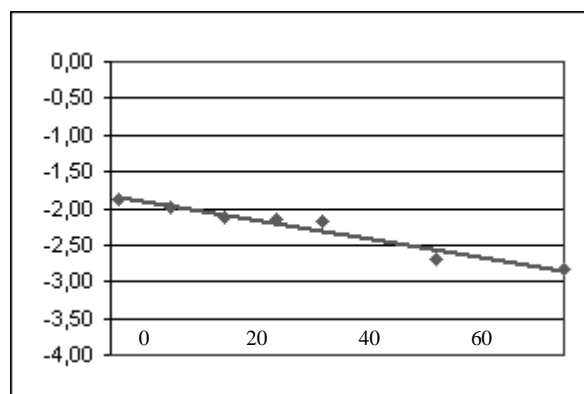
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,017

Ln Co -1,832

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,948

Tiempo de vida medio (días) 40,90



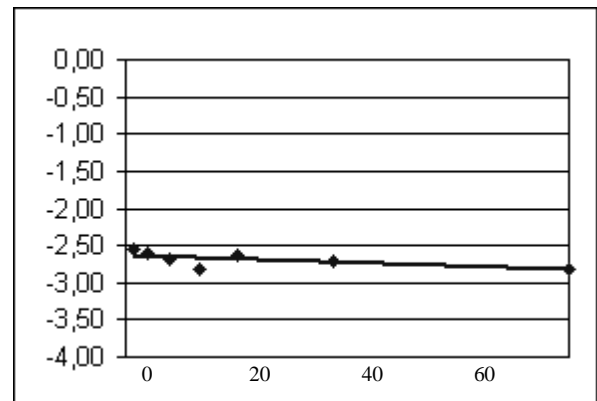
## PROCIMIDONA

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,547	11,2
3	-2,608	8,8
6	-2,683	16,1
10	-2,830	17,9
15	-2,636	21,0
28	-2,708	12,0
60	-2,813	10,1

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,003
Ln Co	-2,634
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,391
Tiempo de vida medio (días)	220,75

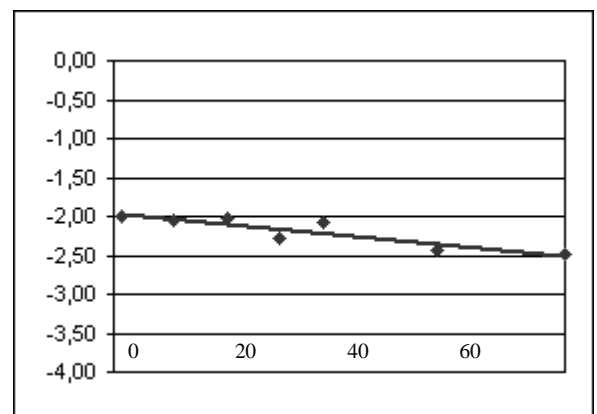


### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,995	4,4
8	-2,043	8,9
15	-2,020	8,7
22	-2,270	18,0
28	-2,079	25,6
43	-2,446	5,5
60	-2,477	9,4

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,009
Ln Co	-1,961
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,817
Tiempo de vida medio (días)	76,44

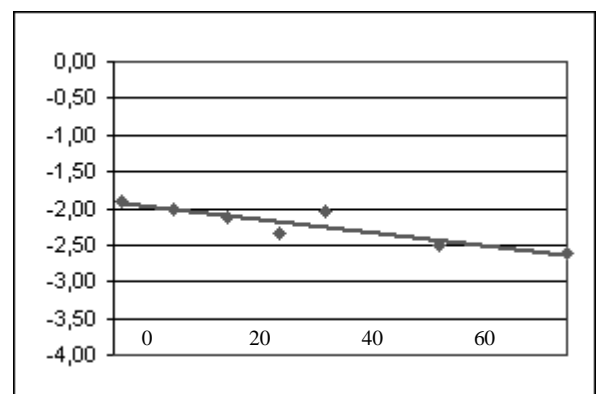


### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,899	10,2
8	-2,000	11,2
15	-2,134	15,6
22	-2,333	7,8
28	-2,043	8,5
43	-2,497	15,3
60	-2,613	9,7

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,012
Ln Co	-1,916
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,829
Tiempo de vida medio (días)	58,18



## PROPARGITA

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,257	16,3
3	-2,270	17,1
6	-2,254	10,0
10	-2,473	18,4
15	-2,393	11,8
28	-2,364	8,0
60	-2,481	15,6

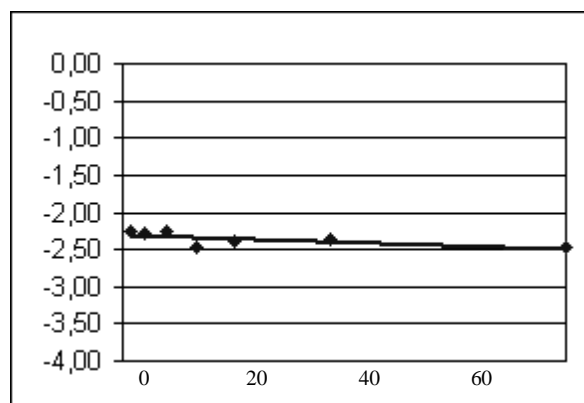
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,003

Ln Co -2,299

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,475

Tiempo de vida medio (días) 211,85



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,971	2,7
8	-2,012	6,8
15	-2,056	23,8
22	-2,251	26,2
28	-2,393	26,1
43	-2,631	13,2
60	-2,669	14,8

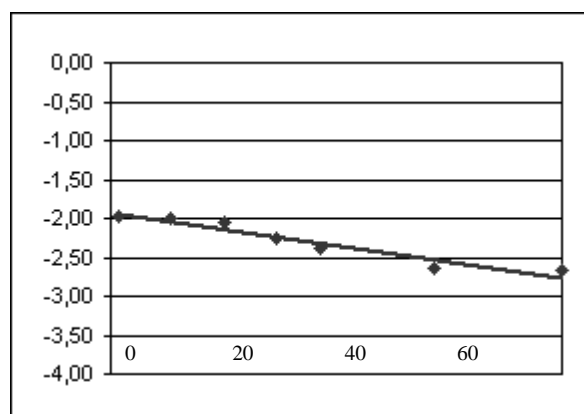
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,014

Ln Co -1,938

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,933

Tiempo de vida medio (días) 50,77



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,869	10,7
8	-1,888	8,5
15	-2,064	7,0
22	-1,945	26,7
28	-2,126	5,5
43	-2,669	14,8
60	-2,937	26,6

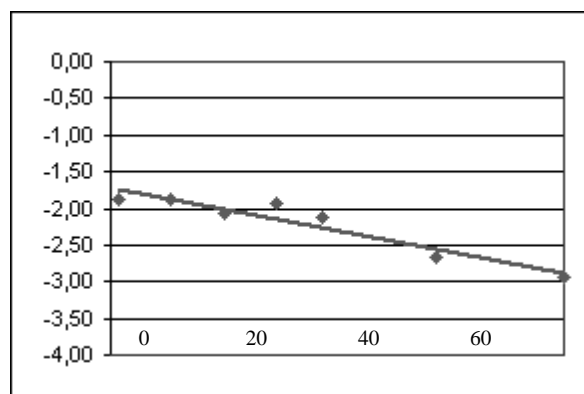
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,020

Ln Co -1,721

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,910

Tiempo de vida medio (días) 35,53



## PROPIZAMIDA

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,453	10,5
3	-2,555	9,1
6	-2,733	9,6
10	-2,819	3,9
15	-2,749	9,5
28	-2,604	8,9
60	-3,072	11,1

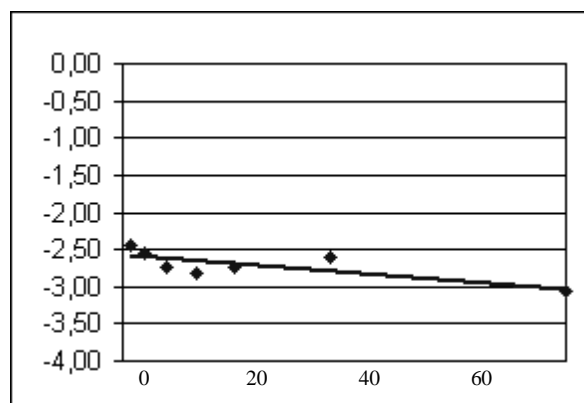
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,008

Ln Co -2,580

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,600

Tiempo de vida medio (días) 91,93



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,005	5,3
8	-1,888	12,3
15	-1,796	11,5
22	-2,151	26,9
28	-2,074	21,9
43	-2,319	8,2
60	-2,169	7,1

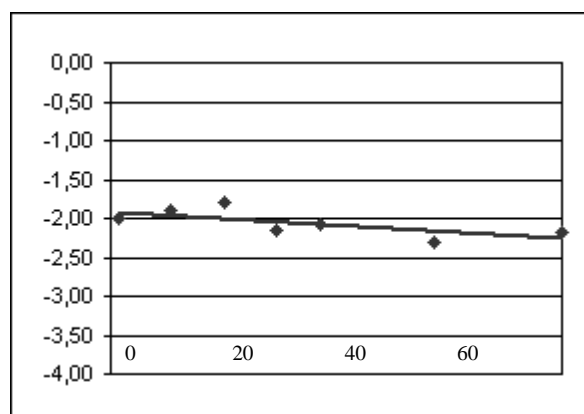
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,006

Ln Co -1,906

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,476

Tiempo de vida medio (días) 115,99



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,017	5,3
8	-1,964	2,9
15	-1,961	10,8
22	-1,988	4,8
28	-2,251	3,3
43	-2,390	7,9
60	-2,177	5,4

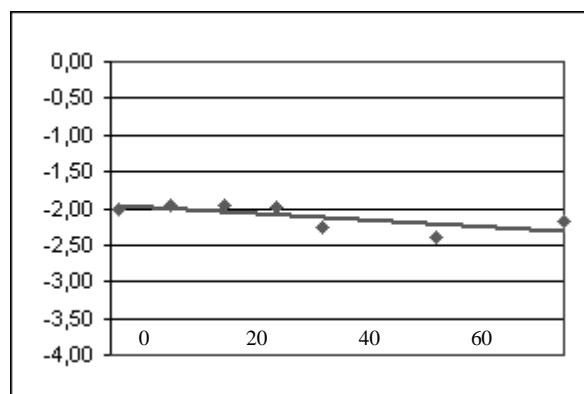
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,006

Ln Co -1,963

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,482

Tiempo de vida medio (días) 122,00



## PROSULFOCARB

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,461	9,5
3	-2,423	10,2
6	-2,604	4,9
10	-2,749	16,9
15	-2,631	17,7
28	-2,438	1,7
60	-2,791	2,5

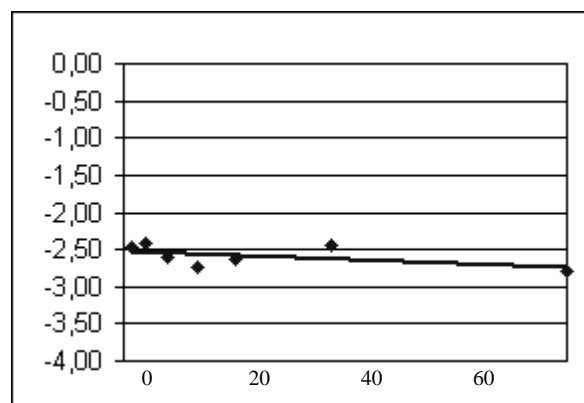
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,004

Ln Co -2,517

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,289

Tiempo de vida medio (días) 178,63



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,007	2,8
8	-2,267	8,4
15	-2,273	7,9
22	-2,343	12,6
28	-2,481	15,9
43	-2,888	6,8
60	-2,847	15,5

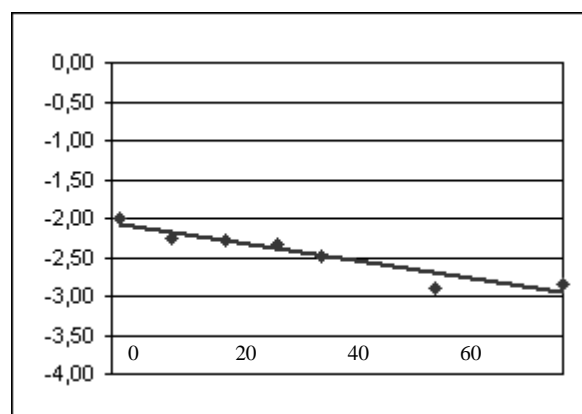
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,015

Ln Co -2,067

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,903

Tiempo de vida medio (días) 46,50



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,017	0,0
8	-2,112	4,1
15	-2,251	10,5
22	-2,354	12,1
28	-2,260	9,7
43	-2,797	10,7
60	-2,876	17,8

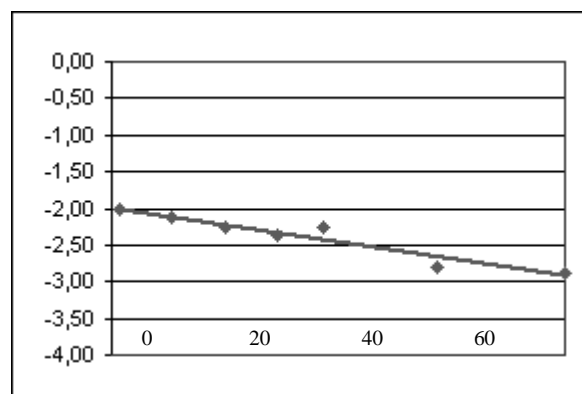
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,015

Ln Co -1,990

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,924

Tiempo de vida medio (días) 44,82





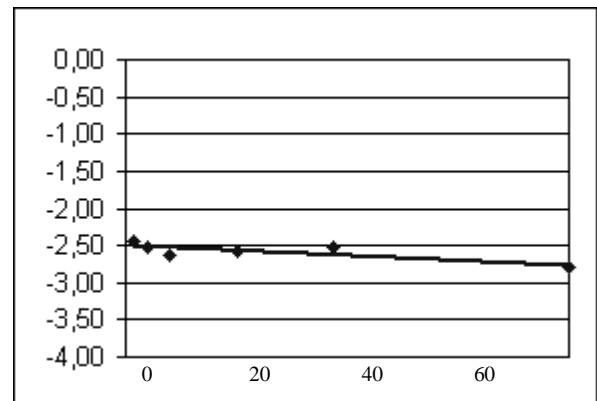
## QUINALFOS

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,442	15,5
3	-2,513	10,5
6	-2,626	3,5
15	-2,568	15,5
28	-2,534	2,6
60	-2,786	11,7

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,004
Ln Co	-2,496
Coeficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,684
Tiempo de vida medio (días)	158,82

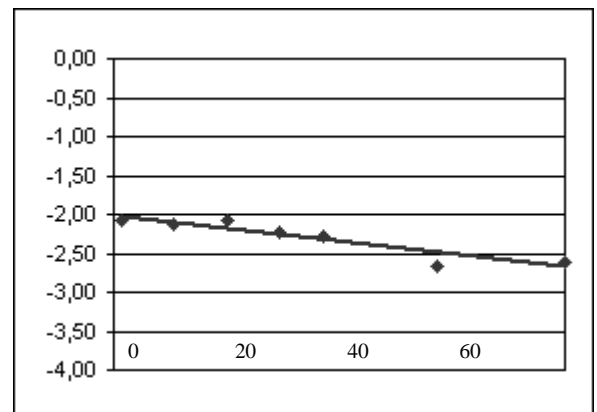


### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,069	3,7
8	-2,129	3,9
15	-2,077	11,2
22	-2,232	16,6
28	-2,273	24,3
43	-2,655	2,2
60	-2,613	16,3

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,011
Ln Co	-2,011
Coeficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,868
Tiempo de vida medio (días)	62,31

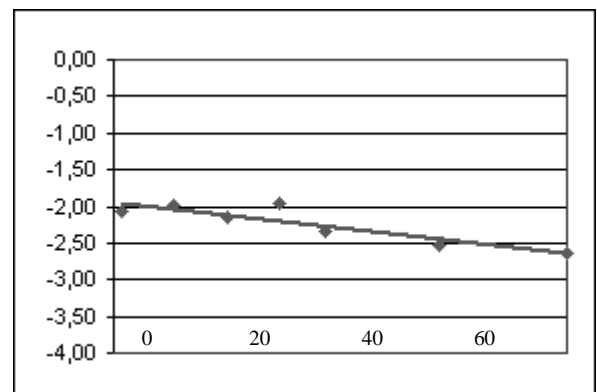


### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,066	3,2
8	-1,976	4,0
15	-2,151	17,3
22	-1,957	12,5
28	-2,343	13,1
43	-2,517	9,6
60	-2,645	14,7

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,012
Ln Co	-1,938
Coeficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,802
Tiempo de vida medio (días)	58,70



## TAU-FLUVALINATO

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,232	12,9
3	-2,213	15,4
6	-2,238	0,5
10	-2,423	22,8
28	-2,244	11,5
60	-2,293	11,9

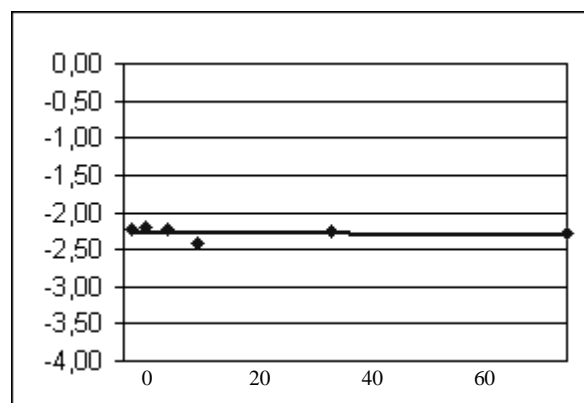
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,001

Ln Co -2,264

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,023

Tiempo de vida medio (días) 1324,71



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,810	5,5
8	-1,854	11,6
15	-1,911	19,2
22	-2,098	25,6
28	-2,183	15,8
43	-2,465	4,2
60	-2,669	5,8

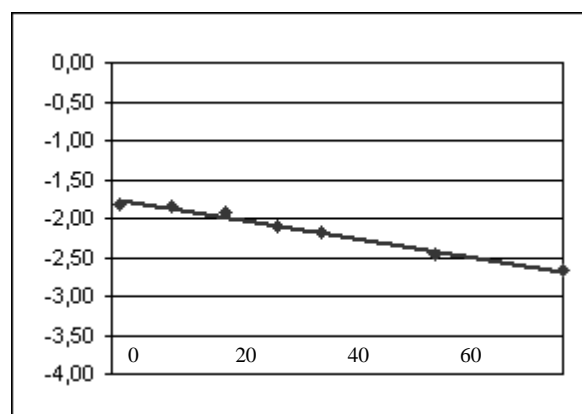
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,016

Ln Co -1,745

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,984

Tiempo de vida medio (días) 44,20



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,973	1,4
8	-1,922	8,4
15	-2,066	11,1
28	-2,241	6,1
43	-2,404	2,8
60	-3,009	17,2

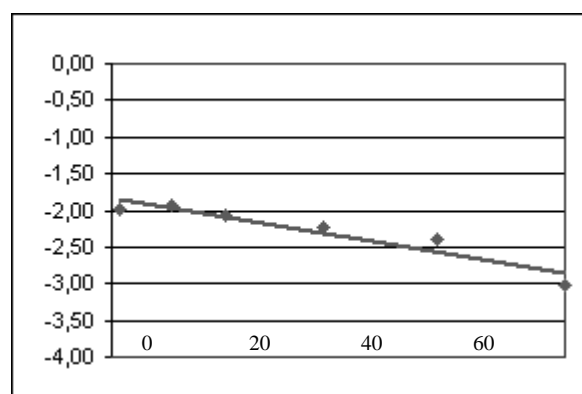
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,017

Ln Co -1,825

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,911

Tiempo de vida medio (días) 40,34



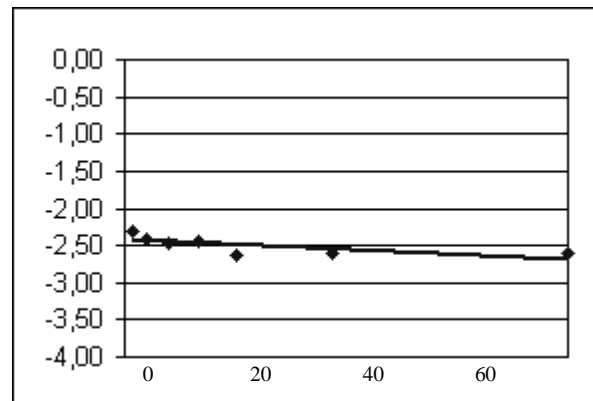
## TEBUFEMPIRAD

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,309	3,2
3	-2,408	6,9
6	-2,465	8,2
10	-2,446	16,6
15	-2,640	4,5
28	-2,595	11,5
60	-2,613	16,9

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,004
Ln Co	-2,424
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,491
Tiempo de vida medio (días)	167,60

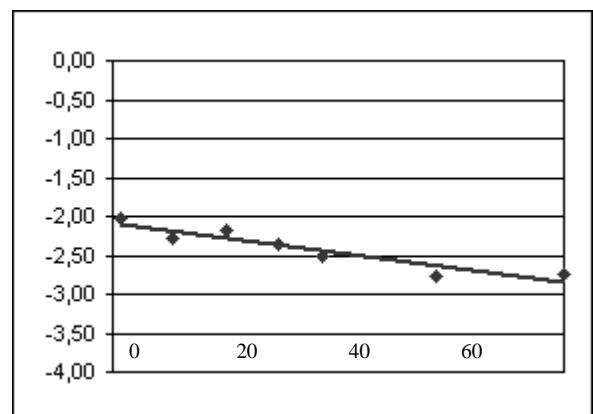


### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,025	3,3
8	-2,283	18,9
15	-2,172	9,3
22	-2,350	28,8
28	-2,501	7,4
43	-2,775	9,1
60	-2,733	10,8

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,013
Ln Co	-2,085
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,866
Tiempo de vida medio (días)	54,59

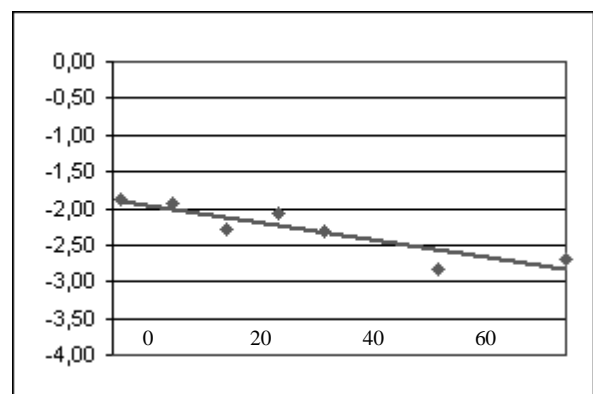


### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,888	15,6
8	-1,931	8,4
15	-2,283	28,4
22	-2,079	20,9
28	-2,326	16,8
43	-2,825	10,8
60	-2,688	14,2

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,016
Ln Co	-1,888
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,815
Tiempo de vida medio (días)	43,73



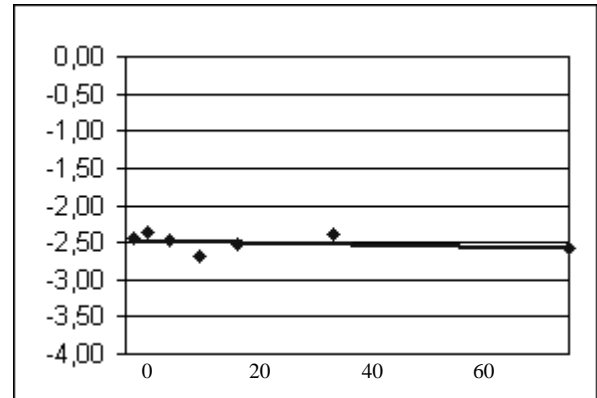
## TETRADIFON

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,438	6,3
3	-2,354	7,4
6	-2,477	5,5
10	-2,688	19,1
15	-2,530	16,1
28	-2,390	7,3
60	-2,590	13,9

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,002
Ln Co	-2,464
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,099
Tiempo de vida medio (días)	390,88

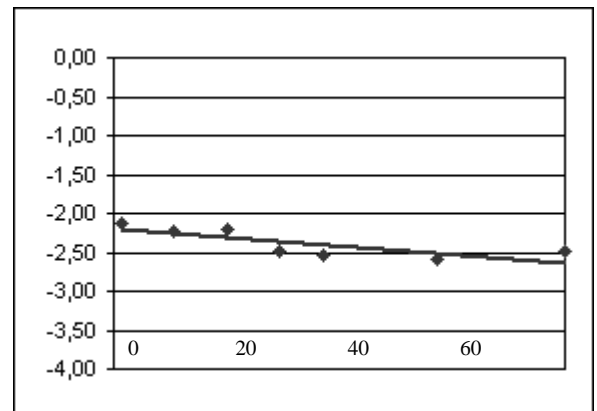


### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,117	5,4
8	-2,232	8,4
15	-2,198	7,4
22	-2,477	12,4
28	-2,551	12,2
43	-2,599	7,4
60	-2,493	9,2

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,007
Ln Co	-2,194
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,622
Tiempo de vida medio (días)	93,55

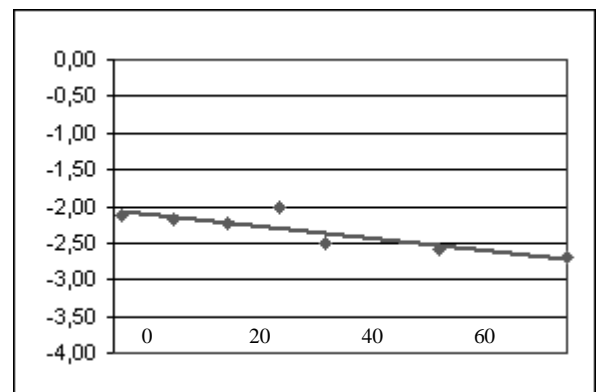


### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,120	10,8
8	-2,180	6,4
15	-2,223	12,2
22	-2,012	8,2
28	-2,513	6,4
43	-2,577	9,9
60	-2,703	11,3

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,011
Ln Co	-2,056
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,732
Tiempo de vida medio (días)	63,45



## VINCLOZOLINA

### DEGRADACION NARANJA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,513	7,7
3	-2,481	13,7
6	-2,708	11,1
10	-2,894	22,3
15	-2,650	9,4
28	-2,645	4,2
60	-2,996	4,0

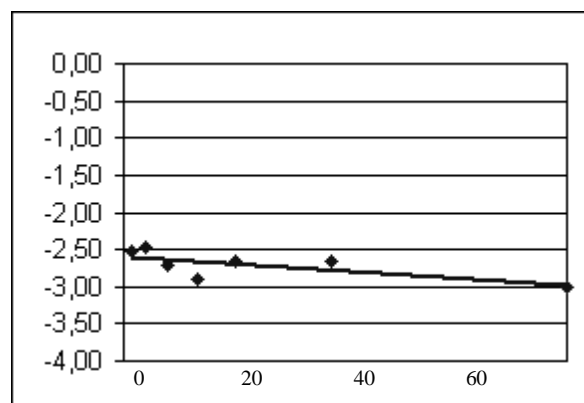
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,006

Ln Co -2,584

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,511

Tiempo de vida medio (días) 106,85



### DEGRADACION CASCARA CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,053	6,1
8	-2,251	4,3
15	-2,163	9,2
22	-2,382	24,6
28	-2,446	11,1
43	-2,564	10,6
60	-2,497	10,1

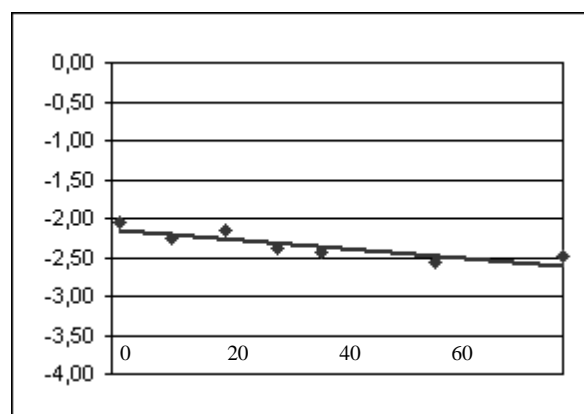
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,008

Ln Co -2,138

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,747

Tiempo de vida medio (días) 88,18



### DEGRADACION ZUMO CERRADO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,978	10,0
8	-1,950	7,4
15	-2,169	7,1
22	-2,223	5,4
28	-2,263	6,7
43	-2,509	12,3
60	-2,547	11,9

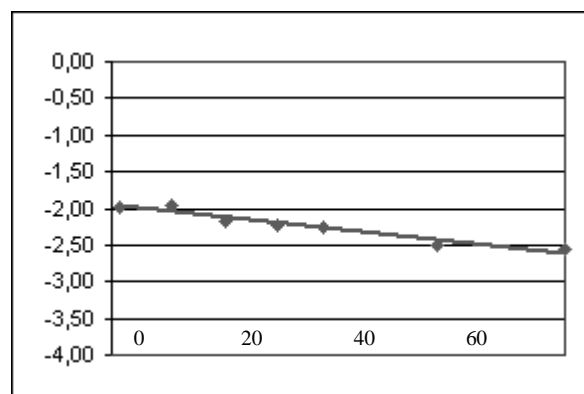
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,011

Ln Co -1,958

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,929

Tiempo de vida medio (días) 63,45





## ANEXO 4. Ensayo de degradación en abierto.

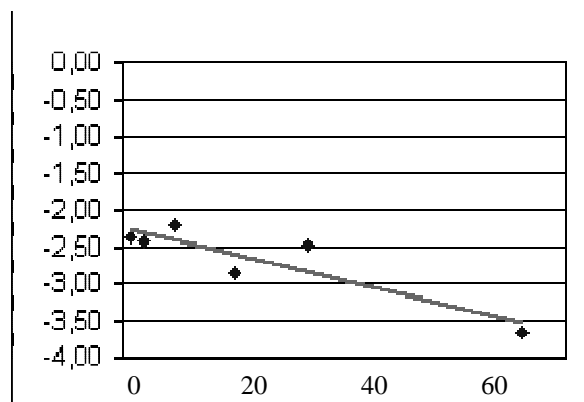
### ACRINATRINA

#### DEGRADACION NARANJA ABIERTO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,368	6,5
3	-2,419	11,1
7	-2,229	10,2
15	-2,853	12,5
25	-2,477	4,1
54	-3,663	19,2

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,024
Ln Co	-2,249
Coefficiente de correlación r2	0,811
Tiempo de vida medio (días)	28,96

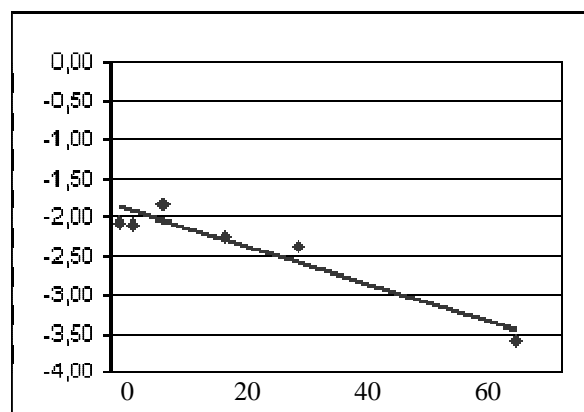


#### DEGRADACION CASCARA ABIERTO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,066	7,1
3	-2,090	13,9
7	-1,847	25,9
15	-2,257	6,7
25	-2,379	4,1
54	-3,600	23,5

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,030
Ln Co	-1,847
Coefficiente de correlación r2	0,914
Tiempo de vida medio (días)	23,04

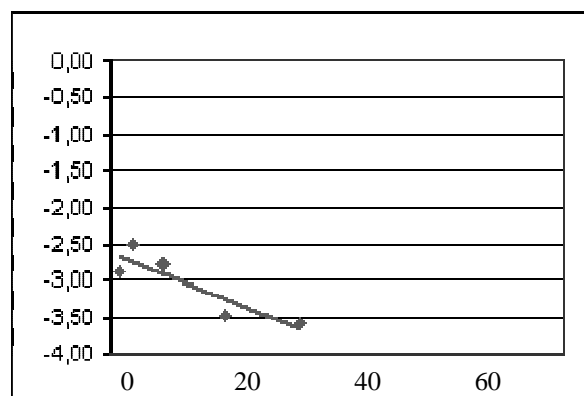


#### DEGRADACION ZUMO ABIERTO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,888	15,0
3	-2,513	19,2
7	-2,765	23,8
15	-3,496	12,5
25	-3,594	43,7

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,042
Ln Co	-2,620
Coefficiente de correlación r2	0,782
Tiempo de vida medio (días)	16,39



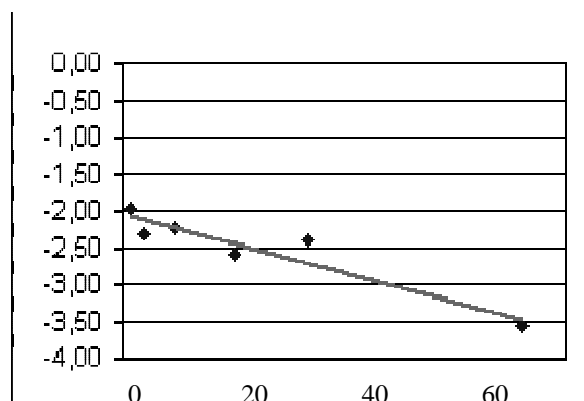
## BIFENTRINA

### DEGRADACION NARANJA ABIERTO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,985	2,9
3	-2,333	11,5
7	-2,251	14,3
15	-2,604	2,7
25	-2,393	6,0
54	-3,576	30,5

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,026
Ln Co	-2,068
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,880
Tiempo de vida medio (días)	26,63

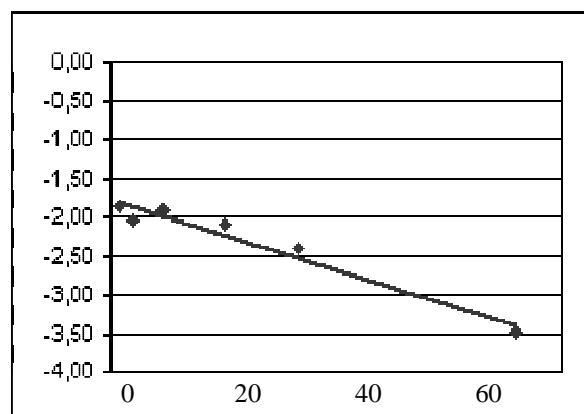


### DEGRADACION CASCARA ABIERTO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,879	8,3
3	-2,043	7,8
7	-1,929	15,1
15	-2,101	6,2
25	-2,419	1,1
54	-3,496	3,8

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,030
Ln Co	-1,786
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,959
Tiempo de vida medio (días)	23,12

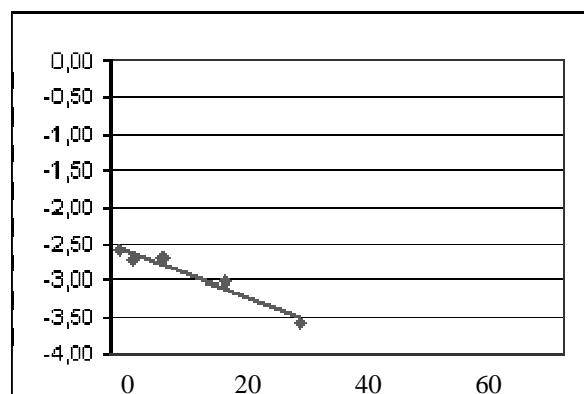


### DEGRADACION ZUMO ABIERTO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,573	17,1
3	-2,733	21,8
7	-2,681	21,7
15	-3,016	17,8
25	-3,594	43,7

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,040
Ln Co	-2,507
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,943
Tiempo de vida medio (días)	17,13





**BROMOFOS-ETILO****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,098	9,3
3	-2,450	15,8
7	-2,379	8,7
15	-2,765	5,7
54	-3,847	31,2

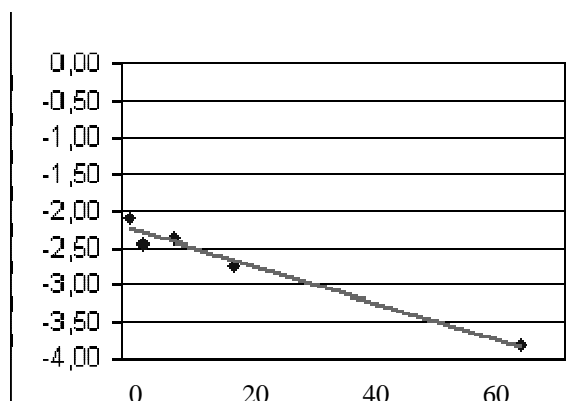
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,031

Ln Co -2,218

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,971

Tiempo de vida medio (días) 22,67

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,957	8,7
3	-2,053	9,1
7	-2,051	26,5
15	-2,354	2,8
25	-2,688	12,8
54	-3,787	25,1

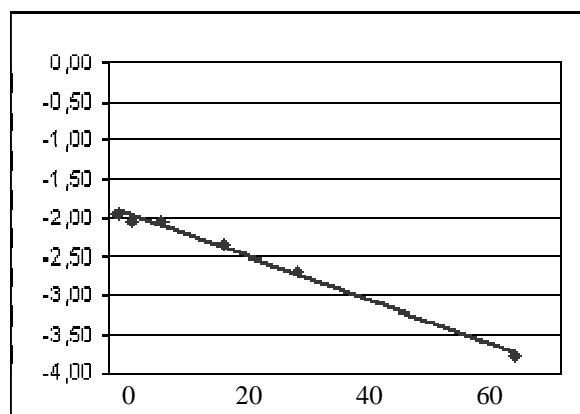
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,035

Ln Co -1,875

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,992

Tiempo de vida medio (días) 19,99

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,640	7,7
3	-2,655	26,3
7	-2,894	25,6
15	-3,253	17,2
25	-3,689	33,9

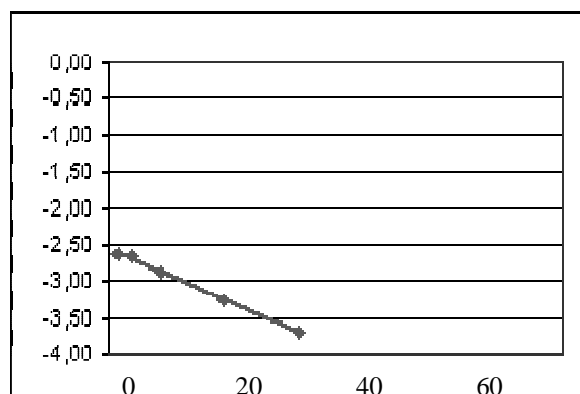
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,045

Ln Co -2,566

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,996

Tiempo de vida medio (días) 15,36



**BROMOFOS-METILO****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,064	9,5
3	-2,438	9,7
7	-2,397	11,5
15	-2,749	4,1
54	-4,572	29,6

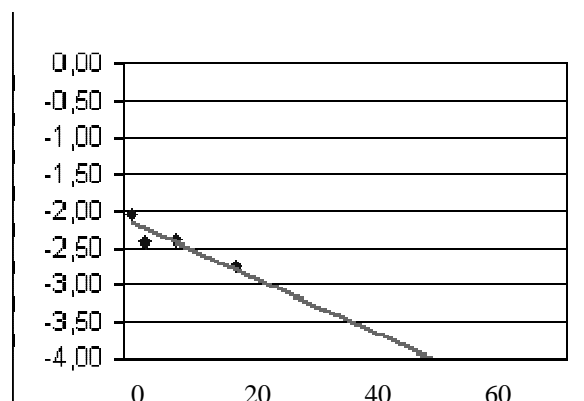
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,045

Ln Co -2,121

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,988

Tiempo de vida medio (días) 15,34

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,920	5,8
3	-2,085	16,3
7	-2,005	24,6
15	-2,163	2,3
25	-2,733	10,1
54	-4,245	60,2

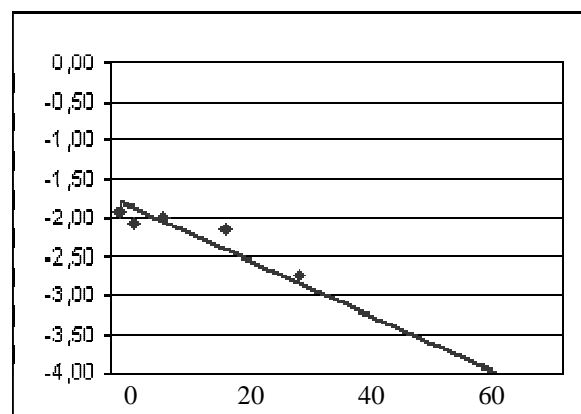
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,044

Ln Co -1,758

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,963

Tiempo de vida medio (días) 15,82

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,613	19,9
3	-2,749	26,5
7	-2,842	27,5
15	-3,279	17,7
25	-3,730	41,2

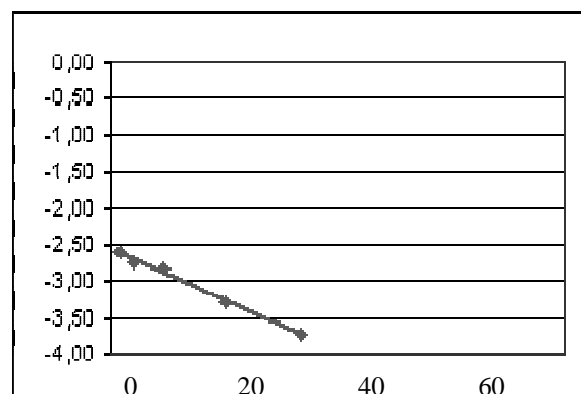
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,046

Ln Co -2,570

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,995

Tiempo de vida medio (días) 14,96



**BROMOPROPILATO****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,066	14,9
3	-2,368	12,9
7	-2,347	13,3
15	-2,708	8,3
54	-3,847	35,2

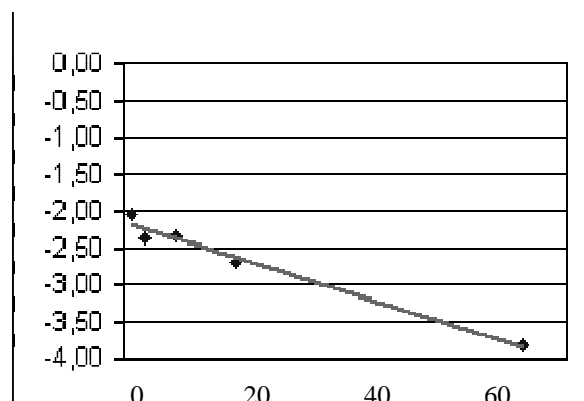
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,032

Ln Co -2,162

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,982

Tiempo de vida medio (días) 21,96

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,902	4,3
3	-2,117	11,3
7	-2,106	15,9
15	-2,247	5,5
25	-2,739	5,4
54	-4,541	86,6

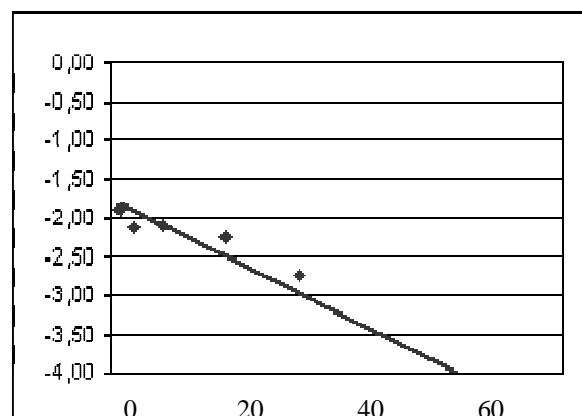
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,049

Ln Co -1,759

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,961

Tiempo de vida medio (días) 14,28

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,564	11,0
3	-2,693	29,8
7	-2,913	26,8
15	-3,094	18,0
25	-3,669	36,0

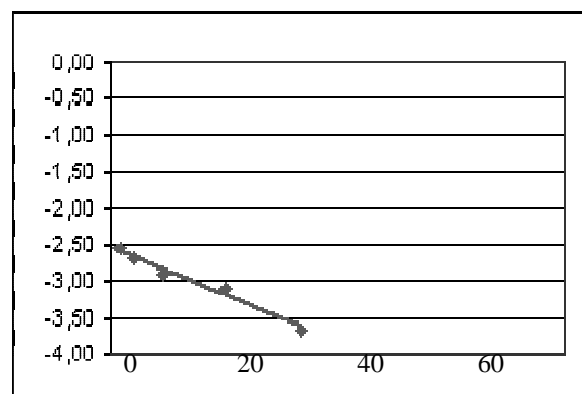
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,043

Ln Co -2,544

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,977

Tiempo de vida medio (días) 15,99



**BUPROFEZINA****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,201	9,9
3	-2,481	19,4
7	-2,343	10,3
15	-2,693	15,4
25	-2,530	7,1
54	-3,758	45,4

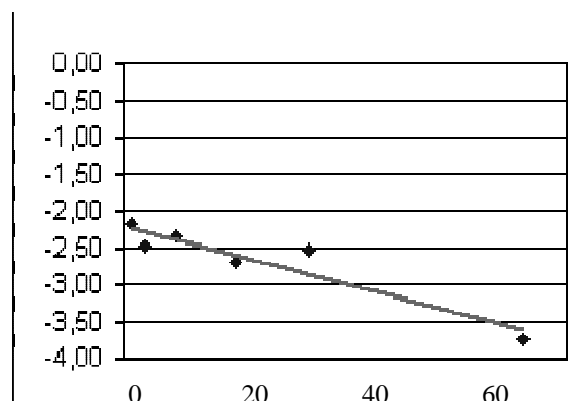
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,026

Ln Co -2,205

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,886

Tiempo de vida medio (días) 26,24

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,976	9,9
3	-2,189	17,0
7	-2,027	15,4
15	-2,229	5,1
25	-2,708	9,0
54	-4,572	31,1

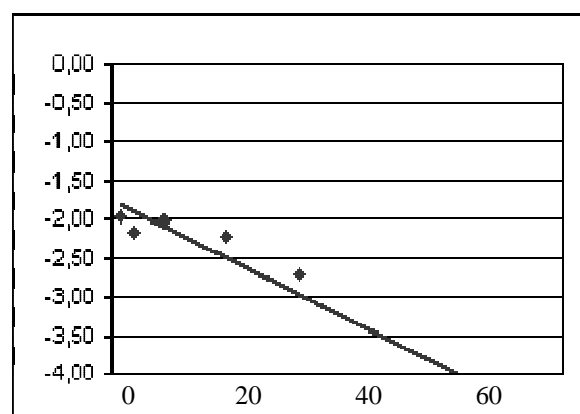
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,048

Ln Co -1,772

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,942

Tiempo de vida medio (días) 14,35

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,517	5,0
3	-2,560	23,5
7	-2,865	24,9
15	-2,996	18,3
25	-3,474	22,8
54	-5,655	101,0

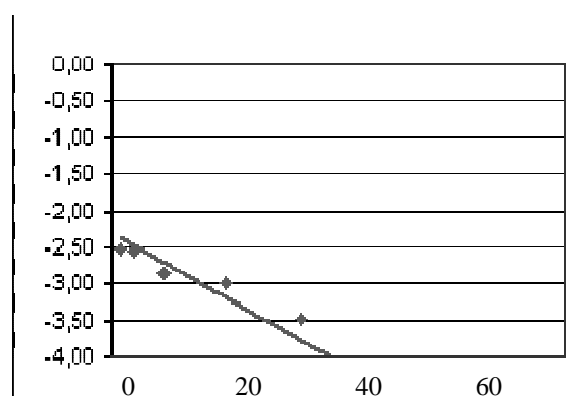
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,058

Ln Co -2,321

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,970

Tiempo de vida medio (días) 11,85



**CIFLUTRINA****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,247	10,4
3	-2,517	12,5
7	-2,489	10,5
15	-2,925	13,5
54	-3,863	29,0

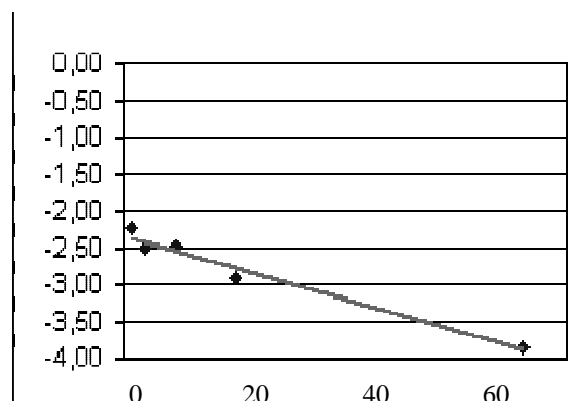
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,029

Ln Co -2,350

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,969

Tiempo de vida medio (días) 24,18

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,090	4,9
3	-2,172	15,2
7	-2,189	20,2
15	-2,401	11,0
25	-2,802	6,7
54	-3,730	19,1

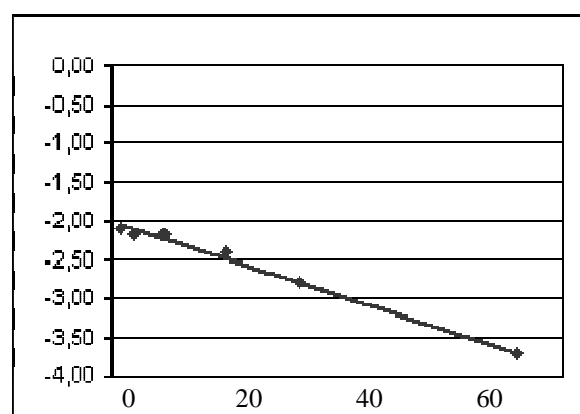
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,031

Ln Co -2,016

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,992

Tiempo de vida medio (días) 22,15

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,674	12,4
3	-2,568	27,9
7	-2,888	29,1
15	-3,485	18,0
25	-3,863	33,7

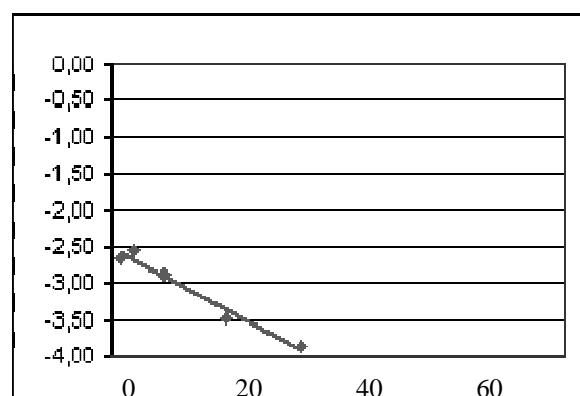
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,055

Ln Co -2,530

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,965

Tiempo de vida medio (días) 12,49



**CIPERMETRINA****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,226	8,8
3	-2,438	8,7
7	-2,354	11,0
15	-2,754	6,3
54	-3,588	18,5

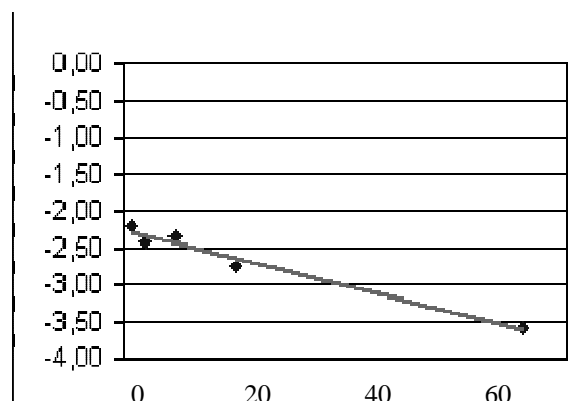
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,025

Ln Co -2,278

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,971

Tiempo de vida medio (días) 28,13

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,020	2,4
3	-2,069	15,6
7	-1,959	23,4
15	-2,204	5,3
25	-2,481	4,8
54	-3,637	20,9

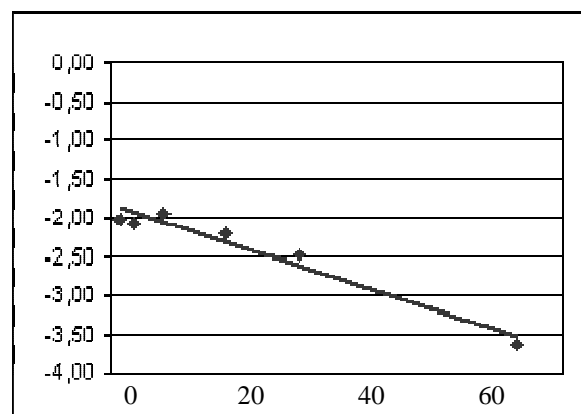
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,031

Ln Co -1,850

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,954

Tiempo de vida medio (días) 22,24

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,703	12,2
3	-2,617	22,0
7	-2,786	22,8
15	-3,343	15,6
25	-3,669	25,0

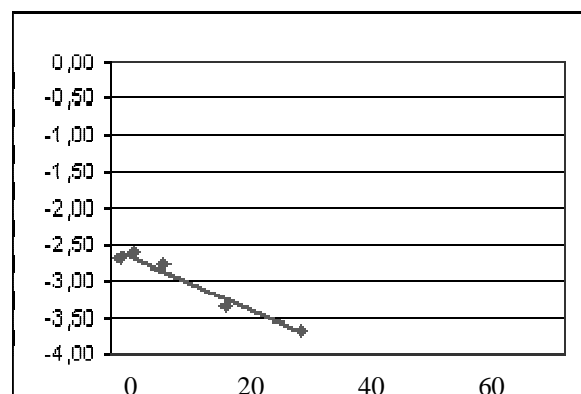
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,046

Ln Co -2,559

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,958

Tiempo de vida medio (días) 15,21



**CLORDANO-CIS****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Media	DSR
1	-2,871	4,4
3	-3,219	8,7
7	-3,051	10,0
15	-3,650	3,8
25	-3,576	6,2
54	-4,572	29,6

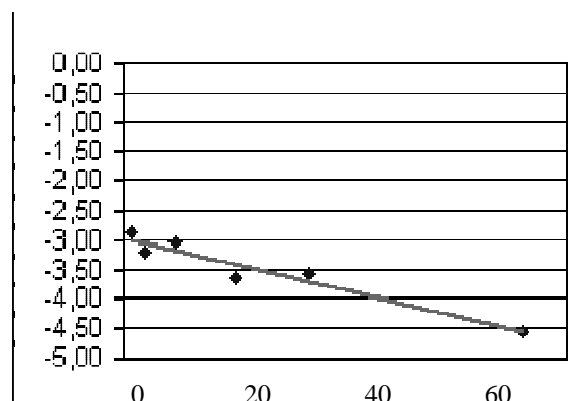
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,029

Ln Co -2,974

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,929

Tiempo de vida medio (días) **23,54**

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Media	DSR
1	-2,708	8,3
3	-2,802	16,3
7	-2,819	22,8
15	-3,227	7,7
25	-3,624	15,6
54	-4,639	6,0

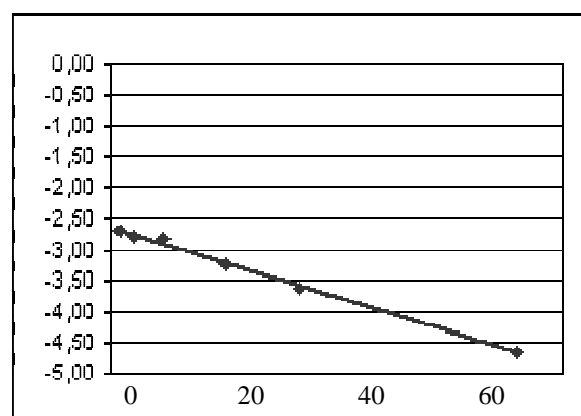
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,037

Ln Co -2,656

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,995

Tiempo de vida medio (días) **18,74**

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Media	DSR
1	-3,279	13,4
3	-3,306	24,7
7	-3,663	29,8
15	-4,094	15,1
25	-4,711	47,1

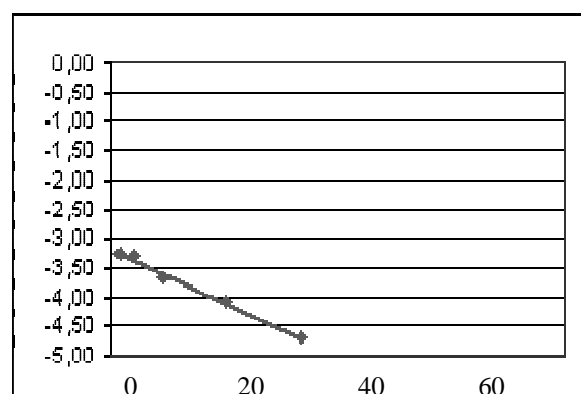
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,061

Ln Co -3,189

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,995

Tiempo de vida medio (días) **11,38**



## CLORDANO-TRANS

### DEGRADACION NARANJA ABIERTO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-3,186	5,0
3	-3,463	12,9
7	-3,288	5,6
15	-3,716	6,3
25	-3,588	7,5
54	-4,674	37,6

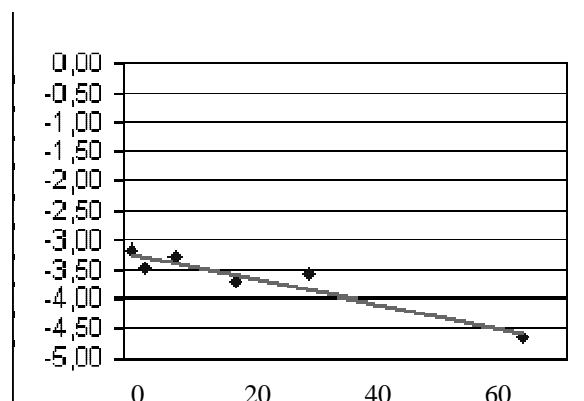
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,026

Ln Co -3,204

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,907

Tiempo de vida medio (días) 27,06



### DEGRADACION CASCARA ABIERTO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-3,051	6,8
3	-3,116	1,3
7	-3,116	23,0
15	-3,244	2,6
25	-3,787	9,2
54	-4,639	11,9

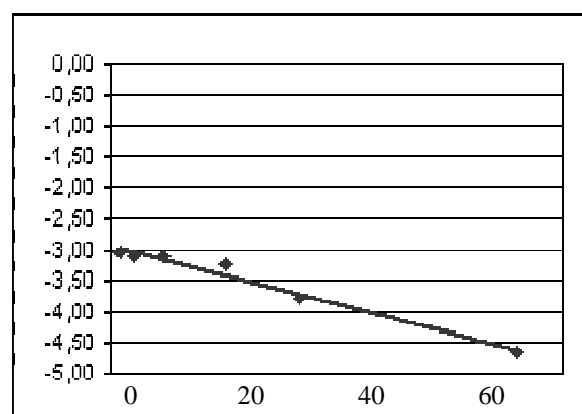
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,031

Ln Co -2,952

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,976

Tiempo de vida medio (días) 22,44



### DEGRADACION ZUMO ABIERTO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-3,600	14,8
3	-3,840	3,3
7	-3,787	29,4
15	-4,369	22,8
25	-4,711	47,1

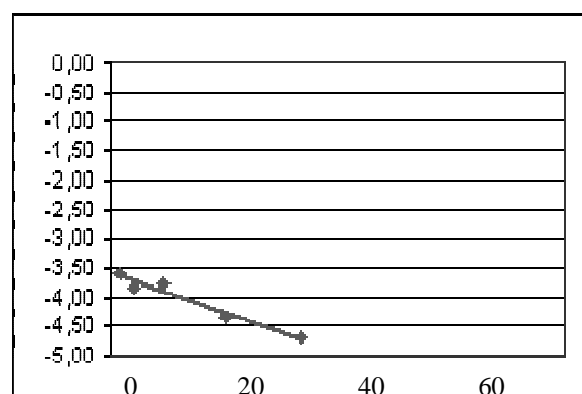
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,046

Ln Co -3,594

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,955

Tiempo de vida medio (días) 15,14





**CLORFENVINFOS****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,069	3,2
3	-2,465	11,3
7	-2,401	10,5
15	-2,842	3,6
25	-2,659	6,5
54	-4,317	34,6

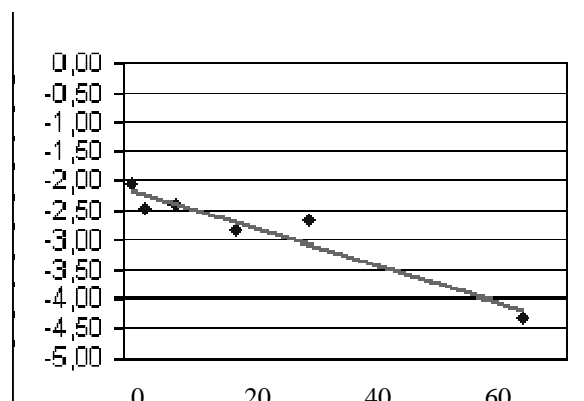
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,038

Ln Co -2,129

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,912

Tiempo de vida medio (días) 18,28

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,995	2,7
3	-2,106	20,3
7	-2,189	23,8
15	-2,393	13,2
25	-2,847	7,9
54	-4,369	48,2

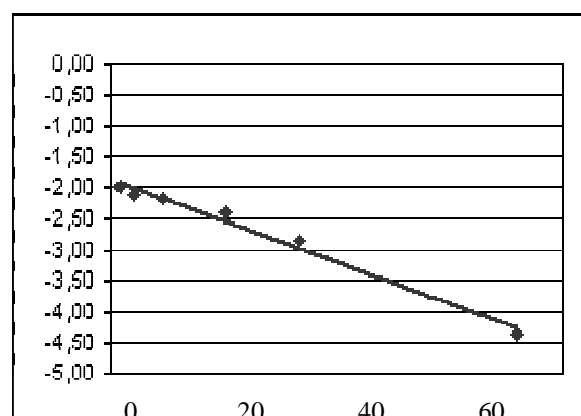
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,044

Ln Co -1,872

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,984

Tiempo de vida medio (días) 15,59

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,683	22,4
3	-2,703	19,4
7	-2,871	25,6
15	-3,202	29,6
25	-3,794	28,3

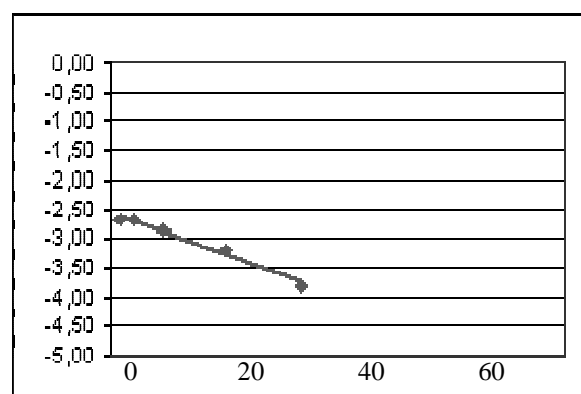
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,047

Ln Co -2,573

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,985

Tiempo de vida medio (días) 14,81



**CLORPIRIFOS****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,453	5,3
3	-2,595	6,2
7	-2,631	9,1
15	-2,937	6,8
25	-2,808	1,9
54	-4,036	27,9

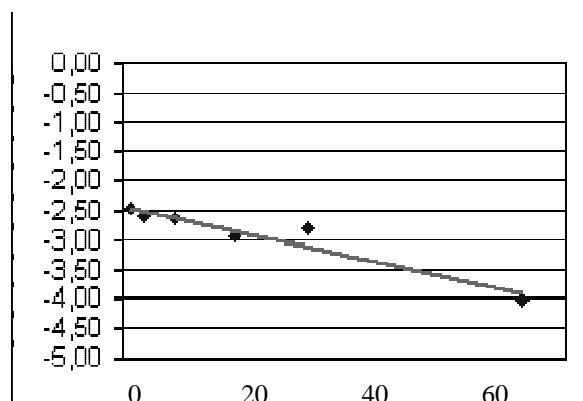
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,028

Ln Co -2,423

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,924

Tiempo de vida medio (días) 24,91

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,177	2,2
3	-2,276	7,2
7	-2,270	16,1
15	-2,534	9,5
25	-2,813	7,6
54	-4,178	22,9

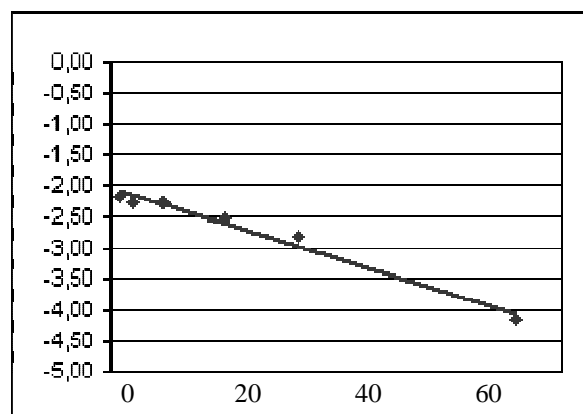
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,037

Ln Co -2,052

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,976

Tiempo de vida medio (días) 18,50

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,604	9,5
3	-2,754	23,6
7	-2,989	21,2
15	-3,202	14,2
25	-3,912	28,3

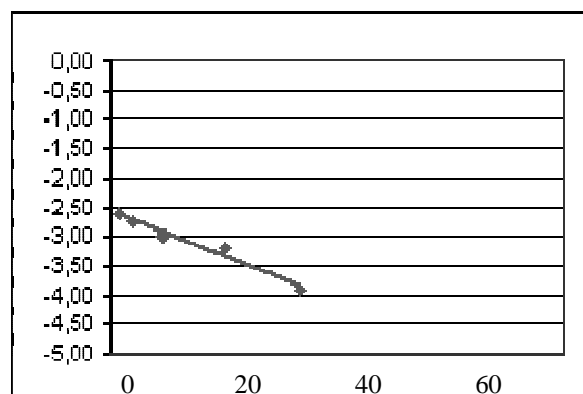
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,051

Ln Co -2,570

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,974

Tiempo de vida medio (días) 13,53



**CLORPIRIFOS-METILO****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,283	7,1
3	-2,573	2,0
7	-2,457	9,7
15	-2,871	6,7
54	-4,711	29,4

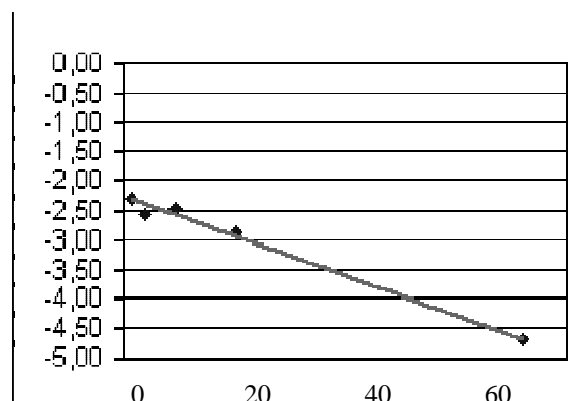
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,045

Ln Co -2,259

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,987

Tiempo de vida medio (días) 15,42

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,017	12,3
3	-2,157	23,3
7	-2,143	27,8
15	-2,263	5,4
25	-2,688	8,9
54	-4,541	57,3

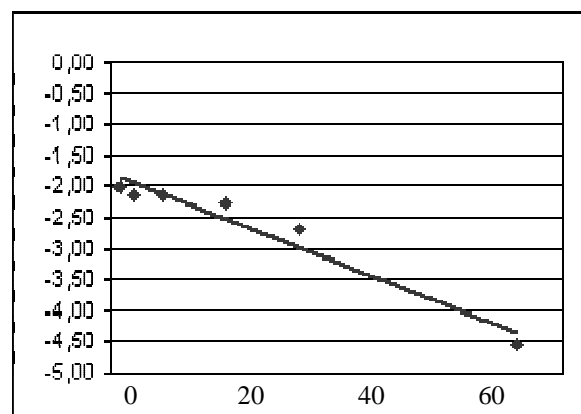
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,047

Ln Co -1,815

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,945

Tiempo de vida medio (días) 14,79

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,631	6,1
3	-2,678	20,4
7	-2,950	26,8
15	-3,253	19,4
25	-3,887	31,0

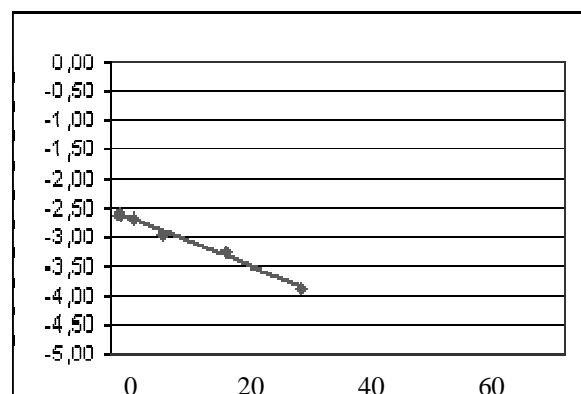
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,052

Ln Co -2,550

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,990

Tiempo de vida medio (días) 13,33



**DELTAMETRINA****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,106	9,1
3	-2,517	13,1
7	-2,313	10,6
15	-2,744	3,9
25	-2,547	4,1
54	-3,744	25,8

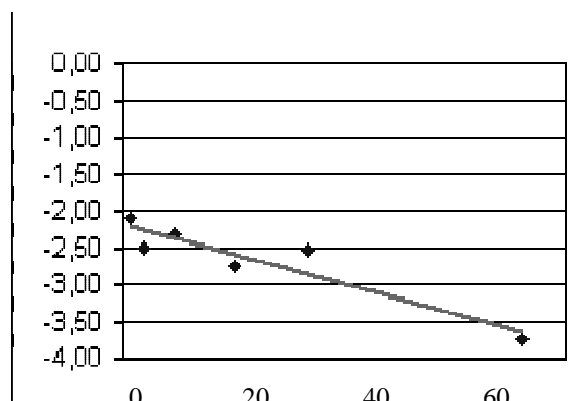
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,027

Ln Co -2,192

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,872

Tiempo de vida medio (días) 25,83

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,069	5,0
3	-2,104	12,8
7	-2,038	23,8
15	-2,189	3,2
25	-2,907	9,2
54	-3,552	17,9

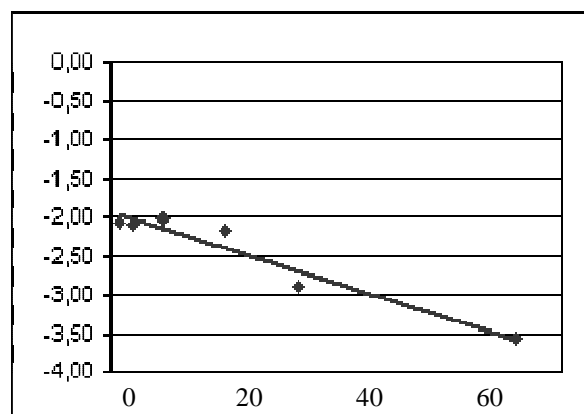
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,030

Ln Co -1,949

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,941

Tiempo de vida medio (días) 22,98

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,538	9,1
3	-2,555	25,8
7	-2,859	21,3
15	-3,758	17,3
25	-3,794	40,9

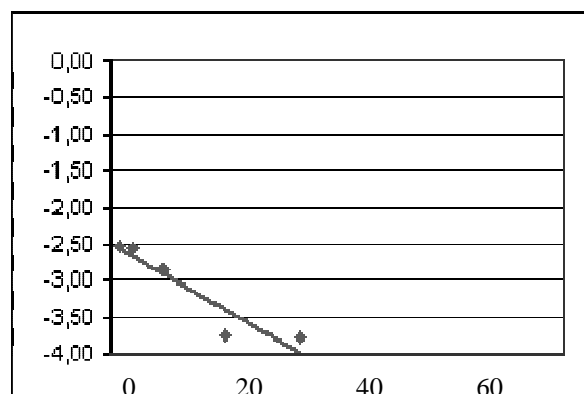
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,060

Ln Co -2,490

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,880

Tiempo de vida medio (días) 11,57



**DIAZINON****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,254	4,4
3	-2,427	15,5
7	-2,423	9,5
15	-2,713	14,3
25	-2,631	2,8
54	-3,744	32,8

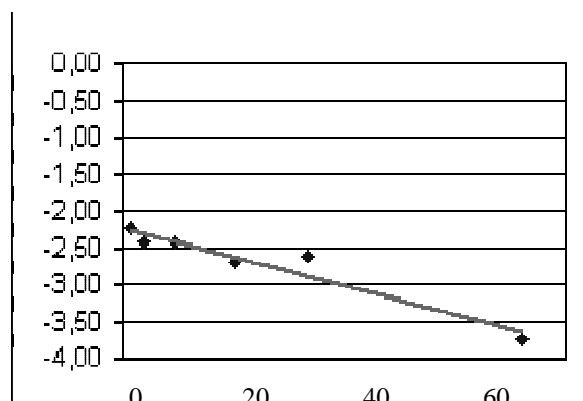
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,026

Ln Co -2,243

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,934

Tiempo de vida medio (días) 26,60

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,911	8,2
3	-2,123	20,5
7	-2,074	19,1
15	-2,260	8,4
25	-2,622	12,7
54	-4,200	29,1

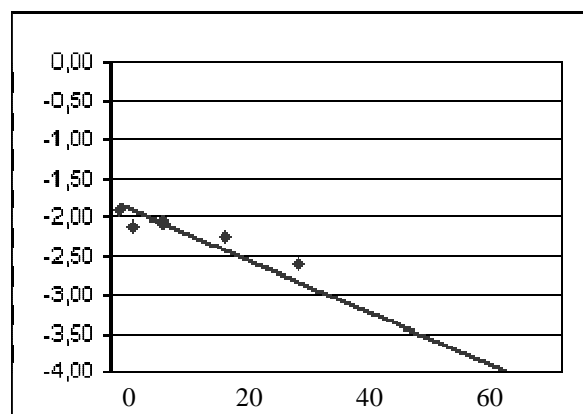
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,042

Ln Co -1,799

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,961

Tiempo de vida medio (días) 16,55

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,481	4,8
3	-2,560	18,8
7	-2,775	16,7
15	-2,842	20,5
54	-4,046	28,3

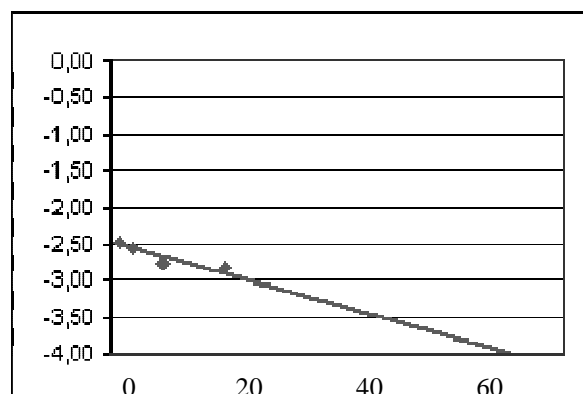
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,029

Ln Co -2,479

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,991

Tiempo de vida medio (días) 24,01



**DICLOFLUANIDA****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,560	4,2
3	-2,754	7,4
7	-2,509	14,2
15	-3,421	10,8
25	-3,552	10,7
54	-4,605	40,0

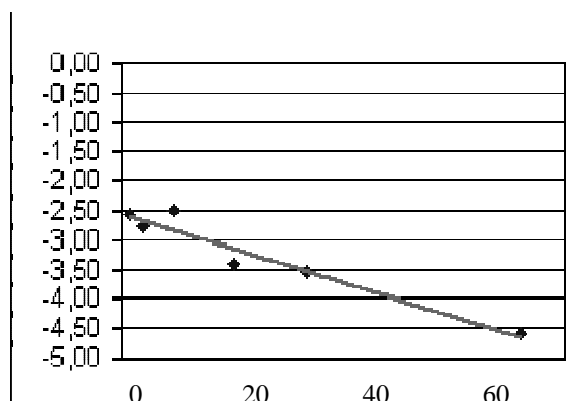
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,039

Ln Co -2,550

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,940

Tiempo de vida medio (días) 17,74

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,151	1,3
3	-2,457	16,4
7	-2,957	15,7
15	-3,261	9,2
54	-4,828	33,1

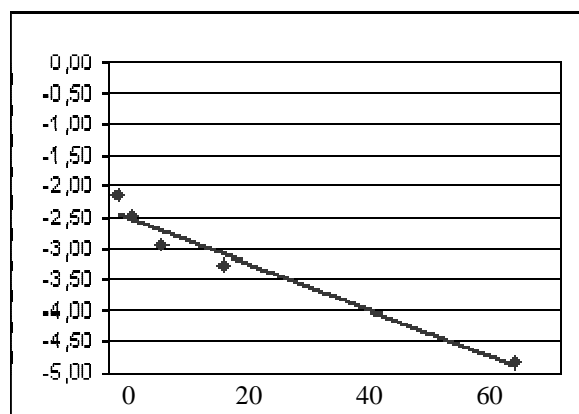
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,047

Ln Co -2,386

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,959

Tiempo de vida medio (días) 14,89

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,847	7,5
3	-2,802	22,4
7	-3,253	26,9
15	-4,605	17,3
25	-4,768	41,6

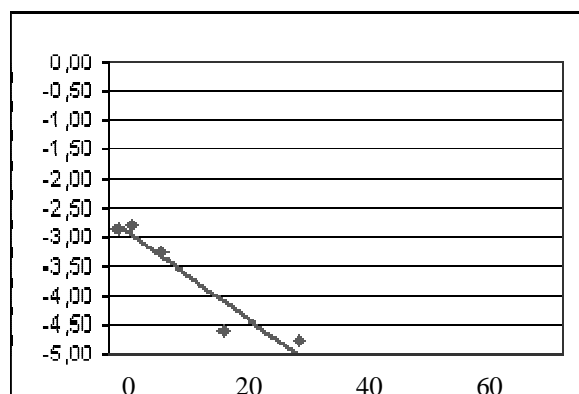
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,092

Ln Co -2,714

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,900

Tiempo de vida medio (días) 7,51



**DICOFOL****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,074	6,0
3	-2,481	5,9
7	-2,412	9,0
15	-2,759	2,4
54	-3,879	29,6

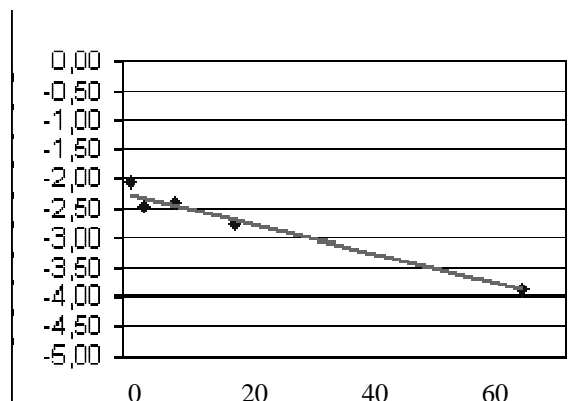
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,031

Ln Co -2,225

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,966

Tiempo de vida medio (días) 22,34

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,895	4,7
3	-2,151	14,3
7	-2,104	22,3
15	-2,263	2,5
25	-2,759	7,5
54	-3,946	11,9

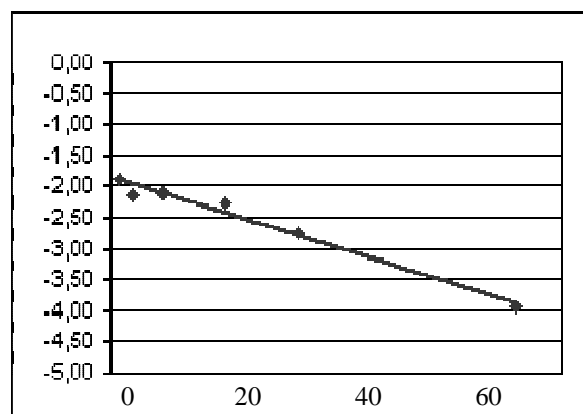
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,037

Ln Co -1,864

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,978

Tiempo de vida medio (días) 18,49

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,564	9,8
3	-2,568	28,3
7	-2,865	19,5
15	-2,996	17,4
25	-3,576	30,3

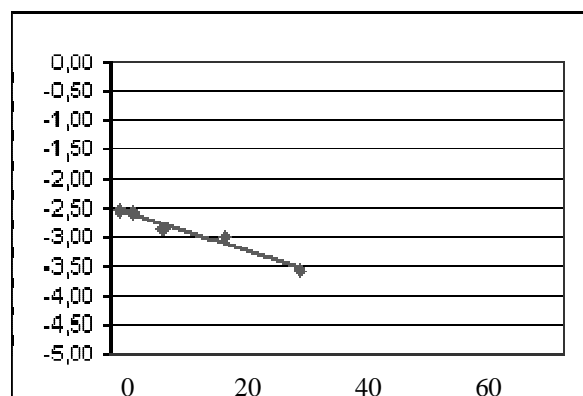
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,041

Ln Co -2,493

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,962

Tiempo de vida medio (días) 16,79



## DIELDRIN

### DEGRADACION NARANJA ABIERTO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,186	9,8
3	-2,497	14,0
7	-2,333	7,2
15	-2,781	0,0
25	-2,547	0,7
54	-3,879	41,2

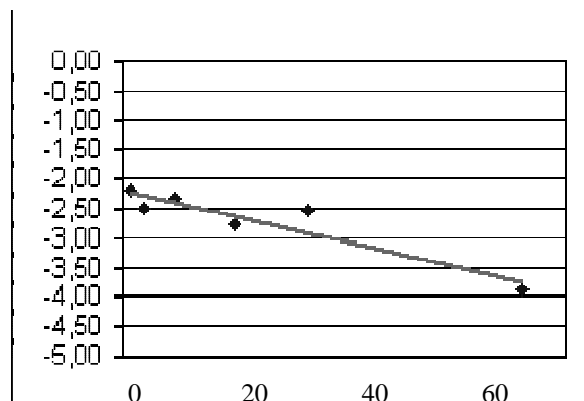
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,029

Ln Co -2,202

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,878

Tiempo de vida medio (días) 24,18



### DEGRADACION CASCARA ABIERTO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,198	6,3
3	-2,238	14,9
7	-2,204	26,5
15	-2,244	2,8
25	-2,842	13,3
54	-4,343	66,6

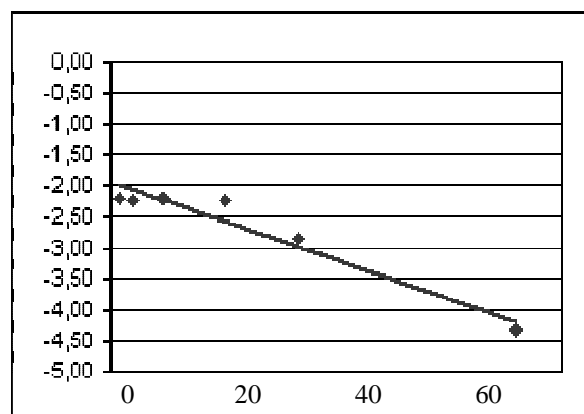
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,041

Ln Co -1,953

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,939

Tiempo de vida medio (días) 16,73



### DEGRADACION ZUMO ABIERTO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,608	10,3
3	-2,678	25,5
7	-2,976	22,3
15	-3,832	18,7
25	-3,594	43,7

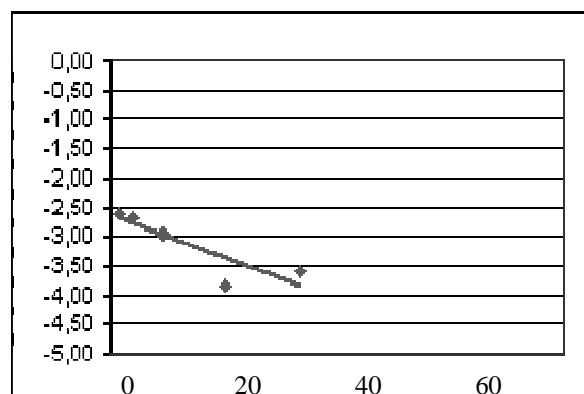
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,048

Ln Co -2,645

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,751

Tiempo de vida medio (días) 14,35





**DIETOFENCARB****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,213	7,3
3	-2,522	11,8
7	-2,386	14,4
15	-2,871	6,2
25	-2,693	12,4
54	-4,200	41,6

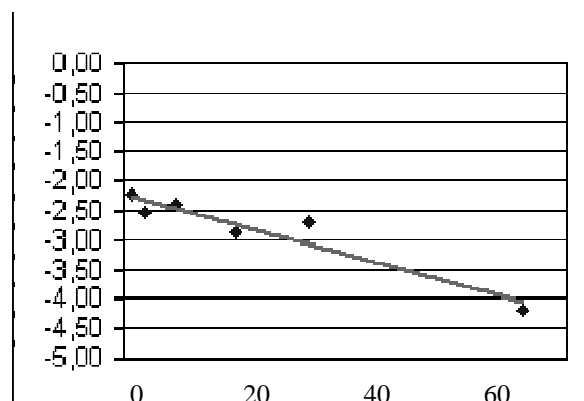
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,034

Ln Co -2,214

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,911

Tiempo de vida medio (días) 20,21

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,098	9,7
3	-2,309	17,9
7	-2,343	21,7
15	-2,590	8,1
25	-3,147	9,9
54	-5,116	57,7

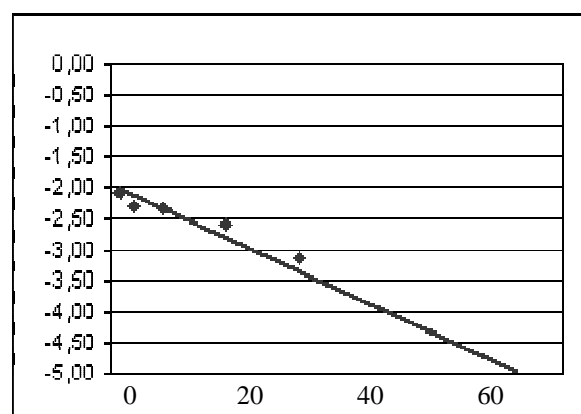
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,056

Ln Co -1,955

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,977

Tiempo de vida medio (días) 12,39

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,419	1,9
3	-2,427	18,2
7	-2,808	25,2
15	-3,044	17,6
25	-3,427	10,9
54	-3,863	26,9

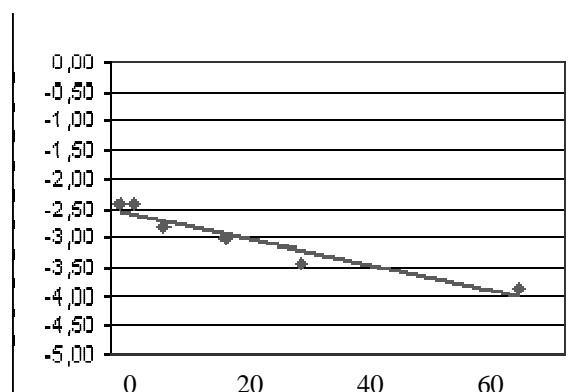
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,027

Ln Co -2,518

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,916

Tiempo de vida medio (días) 25,27



## DIFLUFENICAN

### DEGRADACION NARANJA ABIERTO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,174	21,6
3	-2,568	21,1
7	-2,241	6,3
15	-2,770	7,9
25	-2,664	7,2
54	-3,744	34,2

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K

0,027

Ln Co

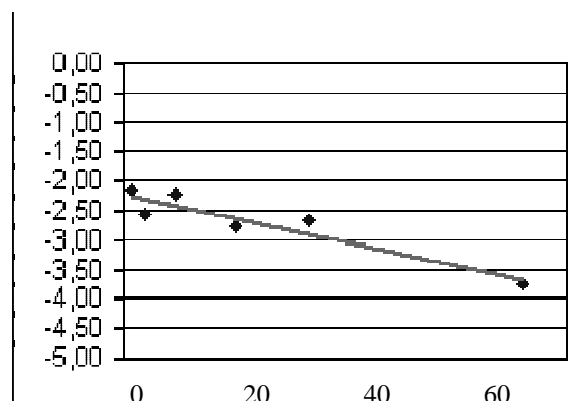
-2,227

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup>

0,885

Tiempo de vida medio (días)

25,97



### DEGRADACION CASCARA ABIERTO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,005	2,4
3	-2,096	14,4
7	-2,040	28,0
15	-2,238	12,5
25	-2,655	14,4
54	-3,895	20,5

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K

0,036

Ln Co

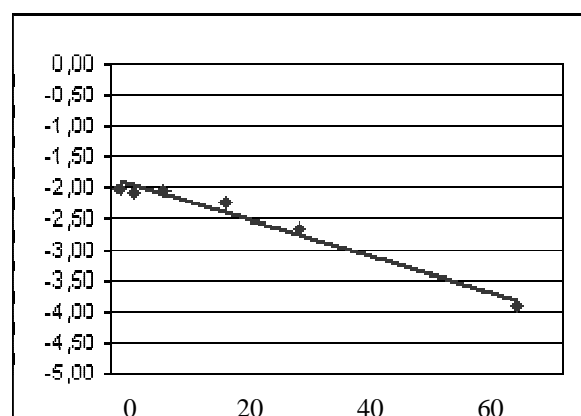
-1,858

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup>

0,970

Tiempo de vida medio (días)

19,24



### DEGRADACION ZUMO ABIERTO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,613	3,1
3	-2,718	22,9
7	-2,726	24,8
15	-3,051	19,2
25	-3,772	30,7

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K

0,047

Ln Co

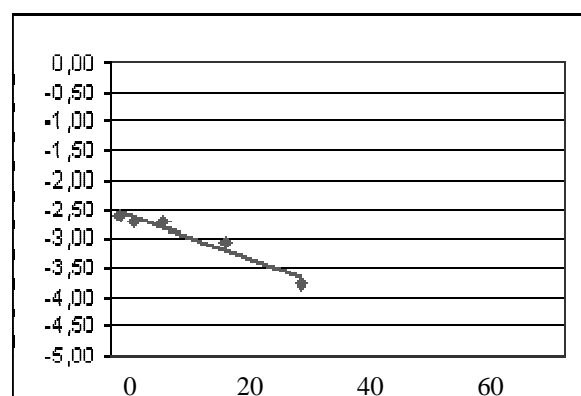
-2,500

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup>

0,940

Tiempo de vida medio (días)

14,85



**ENDOSULFAN ALFA****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,847	6,2
3	-3,170	8,2
7	-3,086	7,0
15	-3,564	5,4
25	-3,381	2,9
54	-4,369	24,1

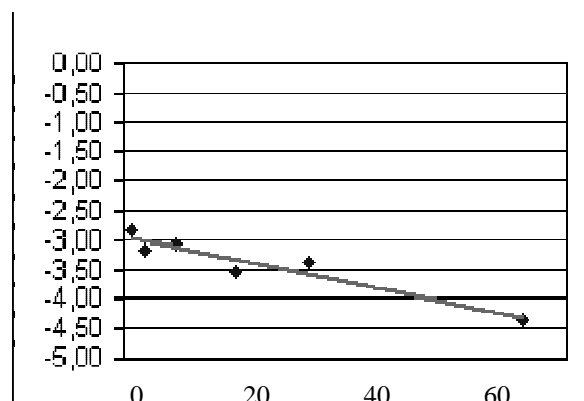
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,025

Ln Co -2,958

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,904

Tiempo de vida medio (días) 27,25

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,581	7,5
3	-2,819	15,1
7	-2,749	21,0
15	-3,037	11,0
25	-3,624	9,4
54	-4,480	20,4

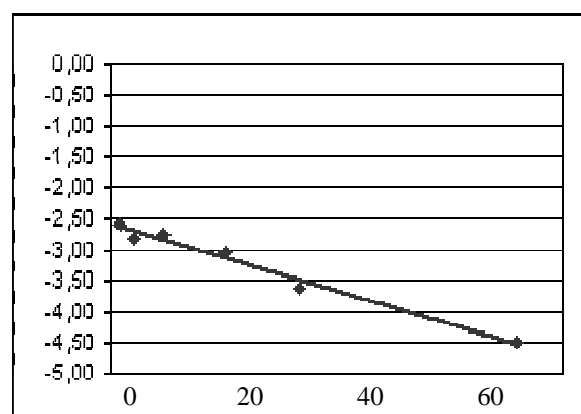
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,036

Ln Co -2,592

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,979

Tiempo de vida medio (días) 19,46

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-3,343	18,0
3	-3,270	23,4
7	-3,564	26,5
15	-3,981	17,2
25	-4,423	35,4

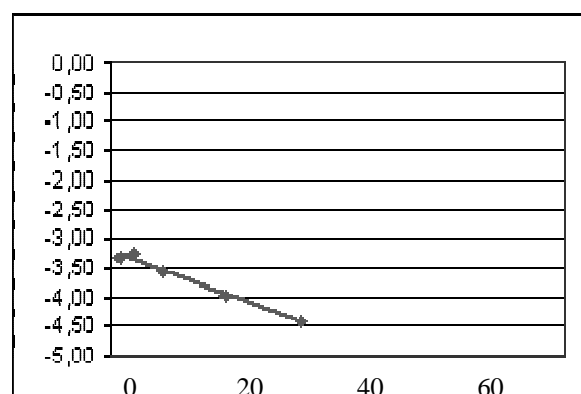
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,049

Ln Co -3,221

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,983

Tiempo de vida medio (días) 14,29



## ENDOSULFAN BETA

### DEGRADACION NARANJA ABIERTO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,836	10,0
3	-3,101	12,4
7	-2,865	9,1
15	-3,324	2,8
25	-3,270	4,6
54	-4,480	35,7

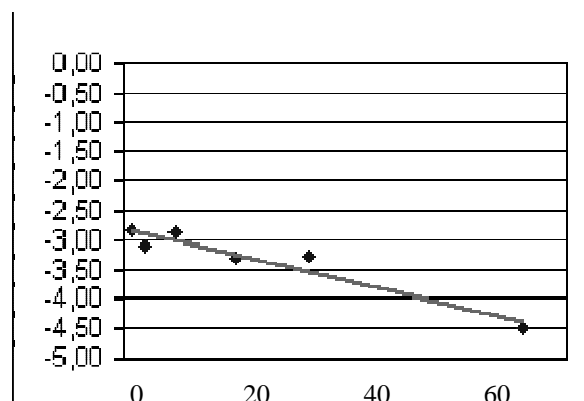
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,029

Ln Co -2,803

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,918

Tiempo de vida medio (días) 23,79



### DEGRADACION CASCARA ABIERTO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,698	6,0
3	-2,759	14,9
7	-2,830	16,3
15	-2,900	3,1
25	-3,847	10,8
54	-4,828	0,0

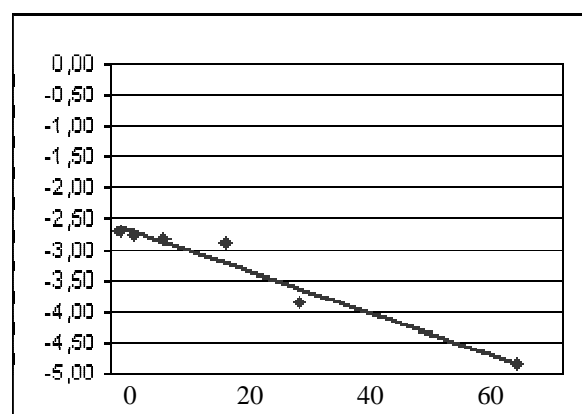
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,042

Ln Co -2,575

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,958

Tiempo de vida medio (días) 16,48



### DEGRADACION ZUMO ABIERTO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-3,372	11,8
3	-3,244	27,1
7	-3,552	26,2
15	-4,269	7,1
25	-4,605	28,3

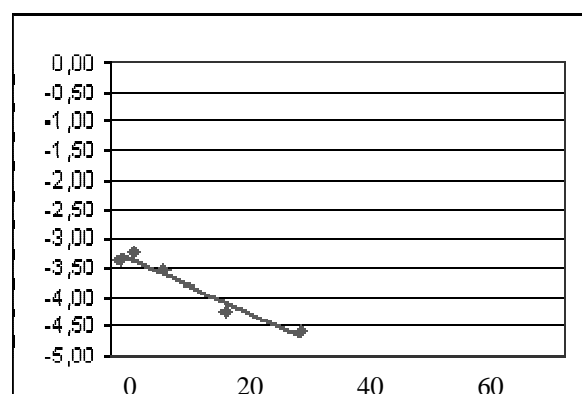
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,059

Ln Co -3,208

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,949

Tiempo de vida medio (días) 11,77



**ENDOSULFAN SULFATO****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,340	2,4
3	-2,534	17,2
7	-2,210	6,8
15	-2,586	4,3
25	-2,573	4,2
54	-4,094	30,8

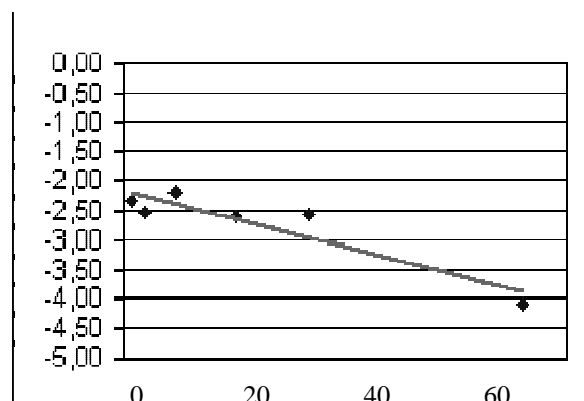
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,032

Ln Co -2,162

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,863

Tiempo de vida medio (días) 21,62

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,058	3,5
3	-2,223	12,0
7	-1,911	21,2
15	-2,299	12,2
25	-3,442	14,3
54	-4,055	37,1

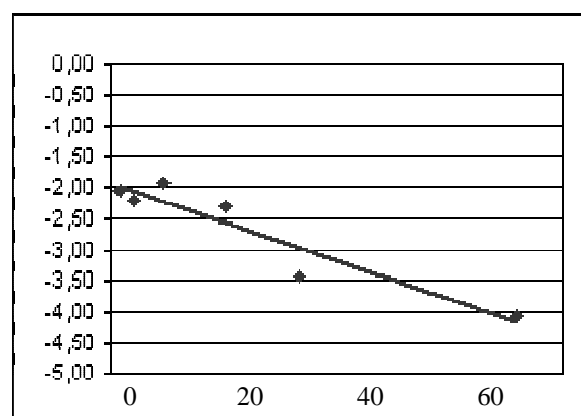
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,041

Ln Co -1,944

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,886

Tiempo de vida medio (días) 16,84

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,509	6,2
3	-2,708	29,5
7	-2,581	25,5
25	-3,490	53,3
54	-3,523	21,6

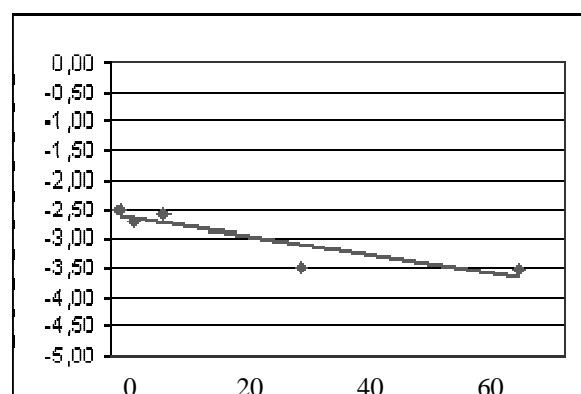
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,020

Ln Co -2,602

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,785

Tiempo de vida medio (días) 34,66



**ESFENVALERATO****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,340	13,1
3	-2,655	12,9
7	-2,453	8,1
15	-2,907	5,3
25	-2,688	10,3
54	-3,772	30,1

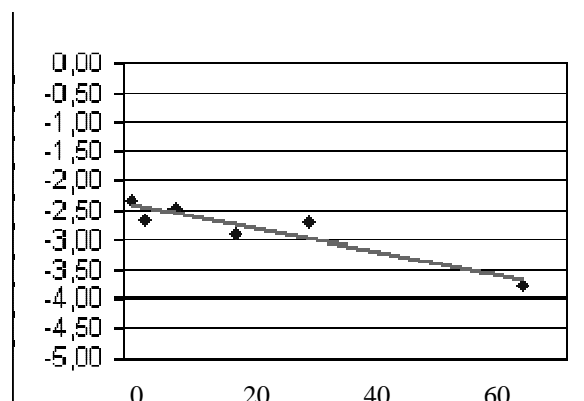
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,024

Ln Co -2,382

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,867

Tiempo de vida medio (días) 28,87

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,148	4,0
3	-2,286	14,0
7	-2,112	25,1
15	-2,368	4,3
25	-3,030	2,4
54	-3,600	8,4

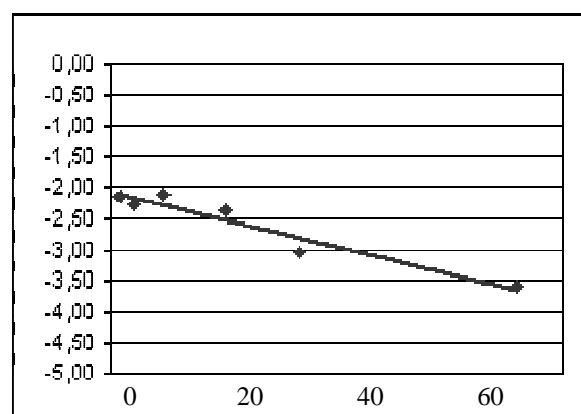
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,029

Ln Co -2,085

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,933

Tiempo de vida medio (días) 23,99

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,813	2,9
3	-2,836	16,2
7	-2,888	22,2
15	-3,744	21,7
25	-3,937	32,6

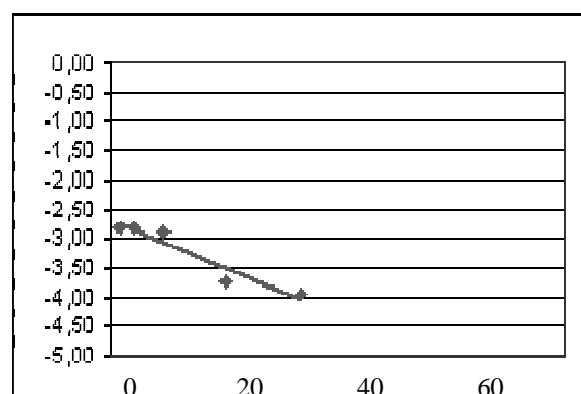
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,053

Ln Co -2,701

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,911

Tiempo de vida medio (días) 13,02



**ETION****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,990	7,5
3	-2,343	13,1
7	-2,364	8,3
15	-2,693	6,0
25	-2,509	3,1
54	-3,863	29,7

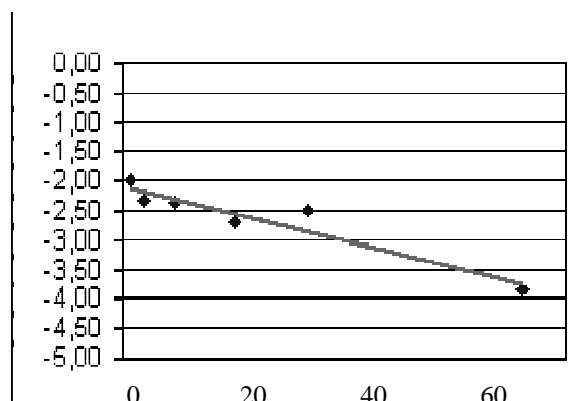
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,031

Ln Co -2,086

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,904

Tiempo de vida medio (días) 22,42

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,915	4,9
3	-2,038	15,5
7	-2,027	20,8
15	-2,267	2,9
25	-2,577	3,9
54	-3,847	23,6

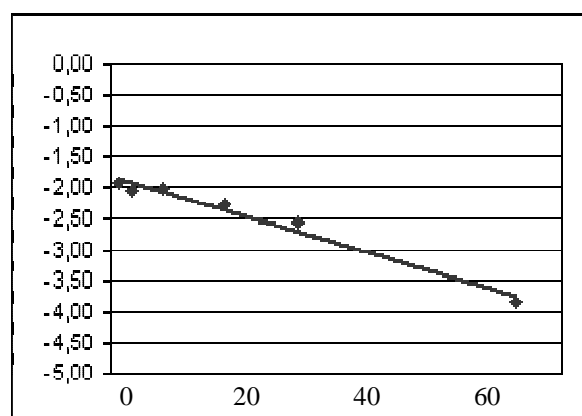
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,036

Ln Co -1,814

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,980

Tiempo de vida medio (días) 19,22

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,560	19,8
3	-2,733	19,6
7	-2,813	26,7
15	-3,162	15,2
25	-3,669	41,6

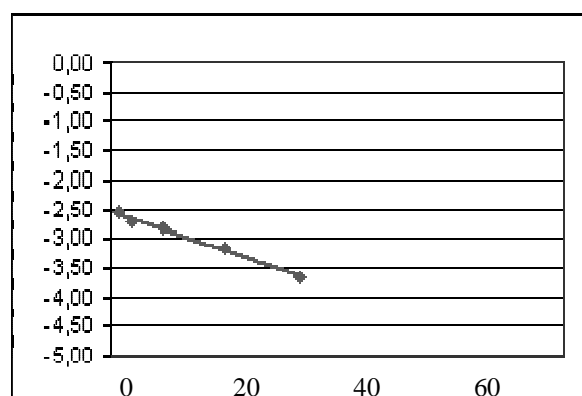
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,044

Ln Co -2,535

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,990

Tiempo de vida medio (días) 15,62



## ETOFUMESATO

### DEGRADACION NARANJA ABIERTO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,232	10,3
3	-2,481	19,1
7	-2,461	6,5
15	-3,023	7,8
25	-2,871	13,4
54	-4,115	39,8

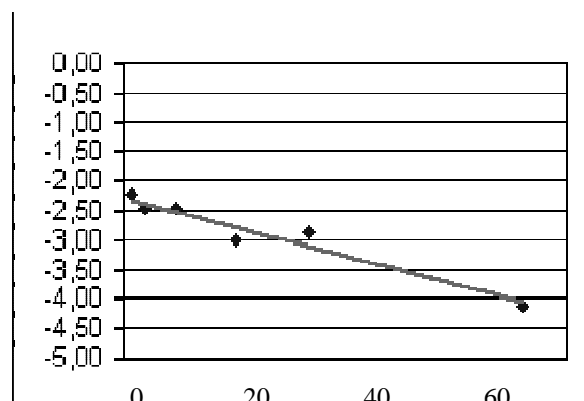
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,033

Ln Co -2,287

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,940

Tiempo de vida medio (días) 21,03



### DEGRADACION CASCARA ABIERTO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,051	5,1
3	-2,229	12,3
7	-2,397	16,9
15	-2,786	9,8
25	-3,244	12,8
54	-4,871	15,1

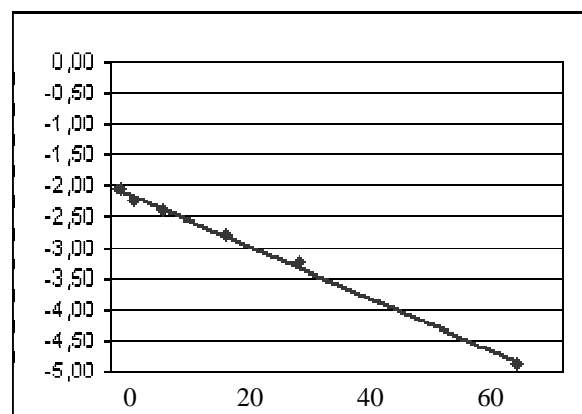
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,052

Ln Co -2,015

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,998

Tiempo de vida medio (días) 13,27



### DEGRADACION ZUMO ABIERTO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,577	2,3
3	-2,622	23,6
7	-2,871	29,7
15	-3,116	18,4
25	-3,730	17,7

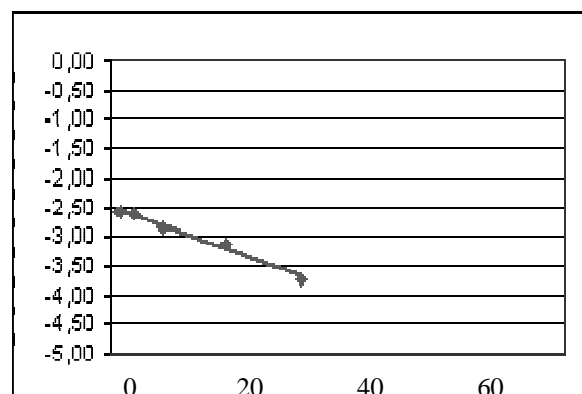
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,047

Ln Co -2,501

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,984

Tiempo de vida medio (días) 14,66





**FEMPROPATRINA****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,082	10,2
3	-2,427	16,5
7	-2,260	1,5
15	-2,996	7,2
25	-2,775	7,9
54	-3,702	26,4

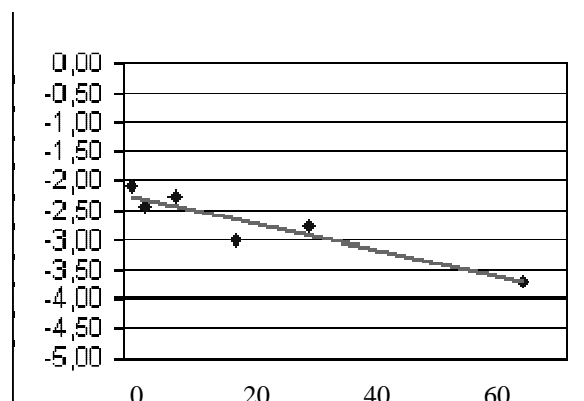
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,028

Ln Co -2,221

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,877

Tiempo de vida medio (días) 24,96

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,915	7,1
3	-2,154	12,4
7	-2,033	27,3
15	-2,412	3,9
25	-2,401	12,9
54	-3,663	22,8

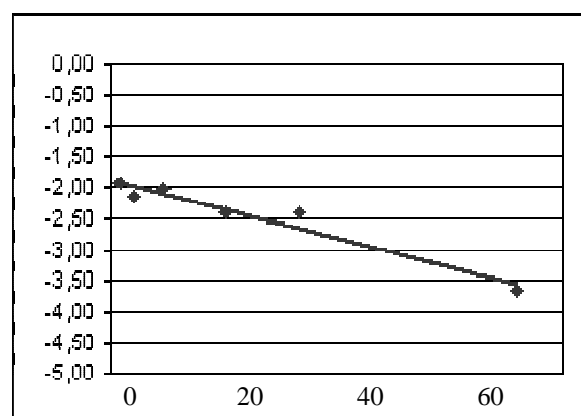
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,031

Ln Co -1,888

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,942

Tiempo de vida medio (días) 22,41

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,530	16,2
3	-2,919	28,8
7	-3,047	4,5
15	-3,037	14,4
25	-3,840	42,8

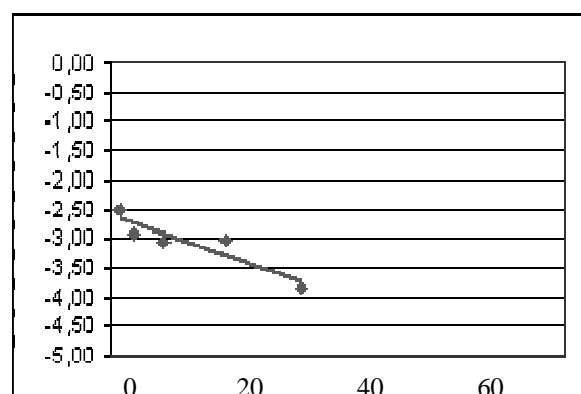
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,045

Ln Co -2,619

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,853

Tiempo de vida medio (días) 15,52



**FENAZAQUINA****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,071	9,4
3	-2,382	11,1
7	-2,336	8,7
15	-2,759	4,6
54	-3,772	34,8

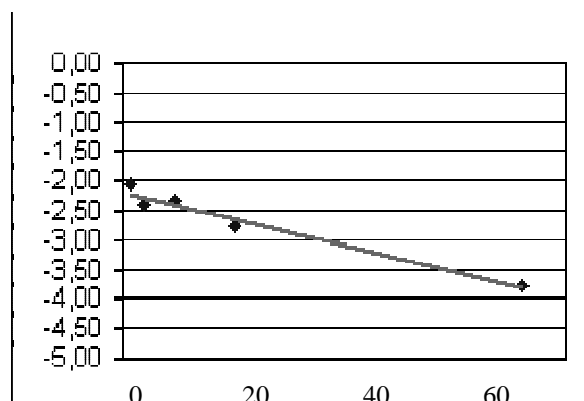
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,030

Ln Co -2,185

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,971

Tiempo de vida medio (días) 23,14

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,952	5,5
3	-2,093	16,1
7	-2,061	21,4
15	-2,397	5,5
25	-2,489	0,0
54	-4,343	20,4

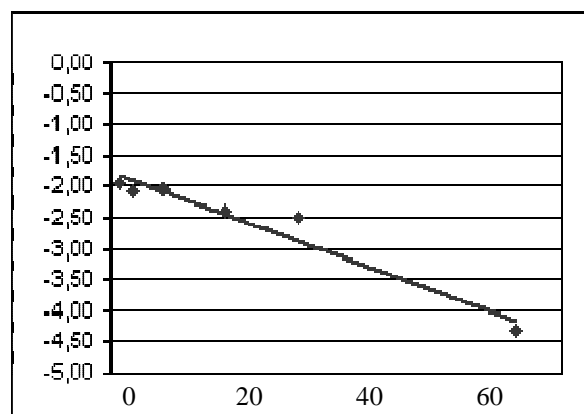
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,044

Ln Co -1,790

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,941

Tiempo de vida medio (días) 15,84

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,622	19,7
3	-2,900	25,7
7	-2,882	25,2
15	-3,079	21,0
25	-3,709	26,0
54	-4,768	58,2

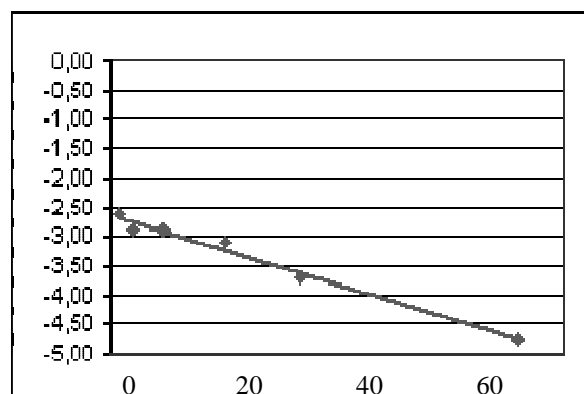
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,040

Ln Co -2,635

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,983

Tiempo de vida medio (días) 17,54



**FENCLORFOS****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,104	8,7
3	-2,469	10,7
7	-2,438	9,3
15	-2,739	4,7
54	-4,395	24,8

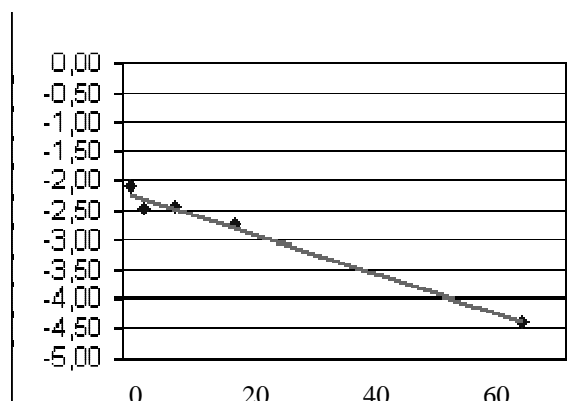
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,041

Ln Co -2,173

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,986

Tiempo de vida medio (días) 16,91

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,952	7,1
3	-2,160	11,7
7	-2,038	21,5
15	-2,226	2,4
25	-2,775	9,8
54	-4,222	48,4

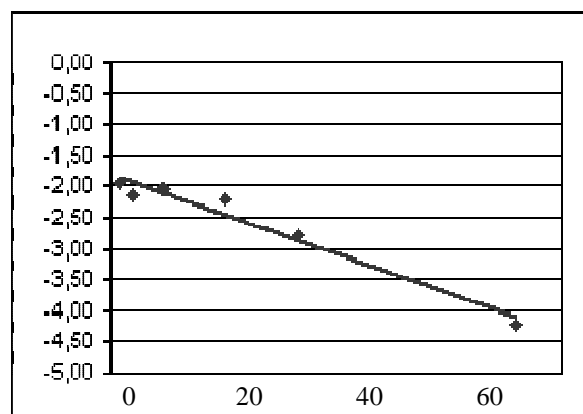
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,042

Ln Co -1,819

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,963

Tiempo de vida medio (días) 16,32

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,631	11,8
3	-2,538	14,3
7	-2,681	13,4
15	-3,194	3,4
25	-3,669	47,1

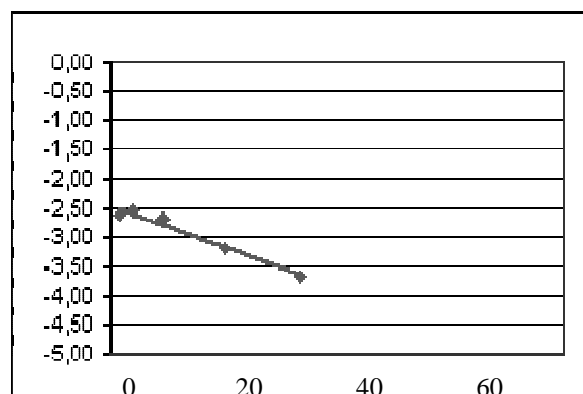
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,048

Ln Co -2,455

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,964

Tiempo de vida medio (días) 14,51



## FENVALERATO

### DEGRADACION NARANJA ABIERTO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,146	9,9
3	-2,364	15,9
7	-2,251	7,7
15	-2,775	7,2
25	-2,613	6,7
54	-3,637	28,0

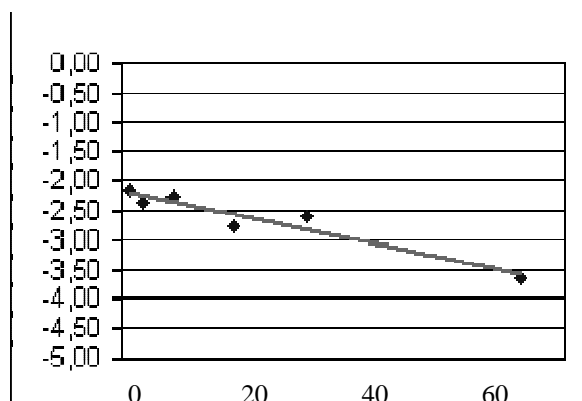
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,026

Ln Co -2,172

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,920

Tiempo de vida medio (días) 26,45



### DEGRADACION CASCARA ABIERTO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,964	5,2
3	-2,002	13,4
7	-1,950	21,7
15	-2,198	5,4
25	-2,957	14,5
54	-3,564	5,4

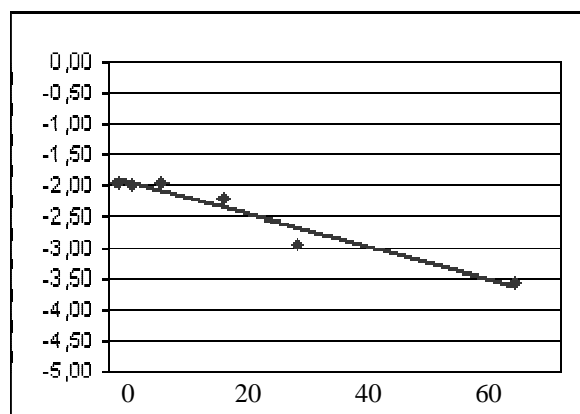
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,033

Ln Co -1,868

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,942

Tiempo de vida medio (días) 21,24



### DEGRADACION ZUMO ABIERTO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,617	11,9
3	-2,655	22,3
7	-2,808	23,2
15	-3,564	13,4
25	-3,887	37,9

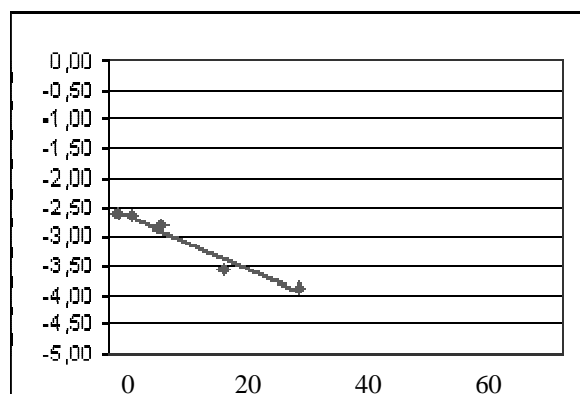
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,058

Ln Co -2,517

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,960

Tiempo de vida medio (días) 12,00



**FLUCITRINATO****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,251	13,3
3	-2,617	9,6
7	-2,375	12,7
15	-2,739	4,7
25	-2,664	10,9
54	-3,702	28,8

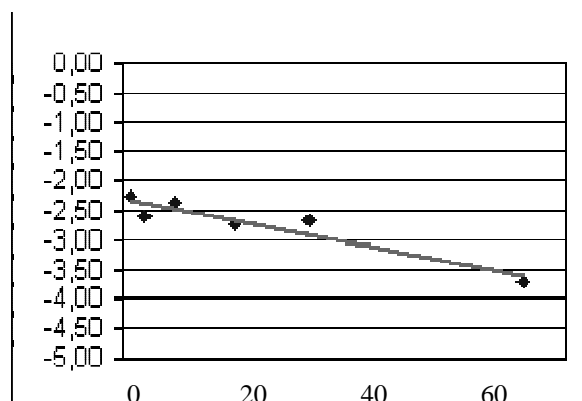
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,024

Ln Co -2,300

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,888

Tiempo de vida medio (días) 28,56

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,098	3,4
3	-2,160	11,0
7	-1,952	20,1
15	-2,198	6,3
25	-2,786	13,5
54	-3,564	17,8

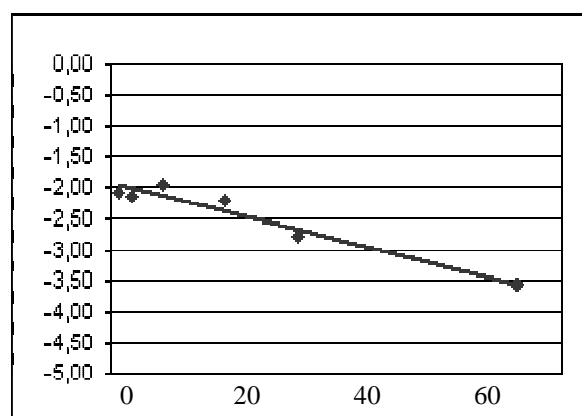
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,030

Ln Co -1,940

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,937

Tiempo de vida medio (días) 23,33

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,595	2,0
3	-2,650	25,7
7	-2,781	21,1
15	-3,381	18,4
25	-3,751	27,1

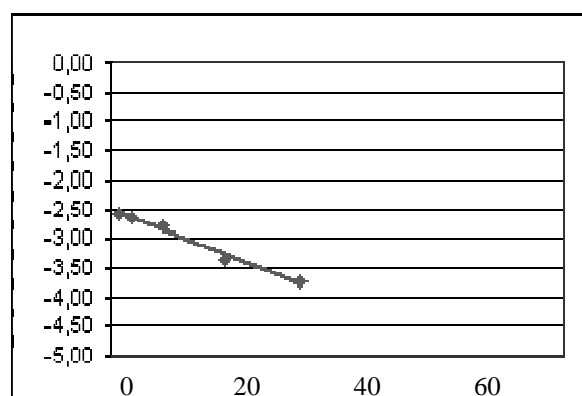
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,051

Ln Co -2,510

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,980

Tiempo de vida medio (días) 13,55



**FOSALON****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-3,432	22,4
3	-4,269	49,5
7	-5,521	114,6
15	-4,395	16,9
25	-4,200	24,0
54	-5,521	43,3

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K

0,023

Ln Co

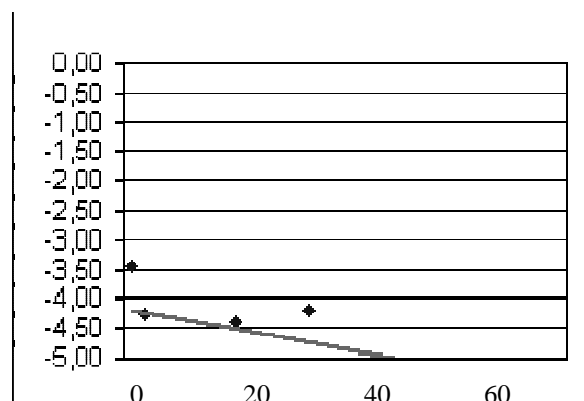
-4,155

Coeficiente de correlación r2

0,310

Tiempo de vida medio (días)

No se obtienen valores correctos de fortificación.

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-3,452	3,6
3	-4,269	24,7
7	-3,929	20,5
15	-3,315	4,2
25	-3,631	13,3
54	-4,748	70,5

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K

0,016

Ln Co

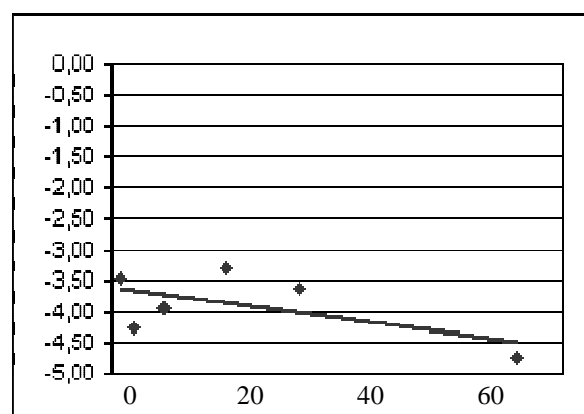
-3,608

Coeficiente de correlación r2

0,353

Tiempo de vida medio (días)

No se obtienen valores correctos de fortificación.

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-3,068	22,8
3	-4,200	13,3
7	-4,269	7,1
15	-5,173	10,2
25	-4,605	70,7
54	-4,828	17,7

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K

0,021

Ln Co

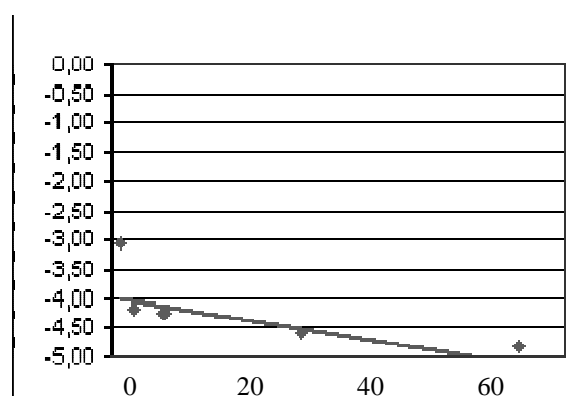
-3,992

Coeficiente de correlación r2

0,328

Tiempo de vida medio (días)

No se obtienen valores correctos de fortificación.



**IMAZALIL****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,174	6,0
3	-2,513	19,2
7	-2,497	3,9
15	-2,976	23,8
25	-2,708	16,0
54	-3,676	29,1

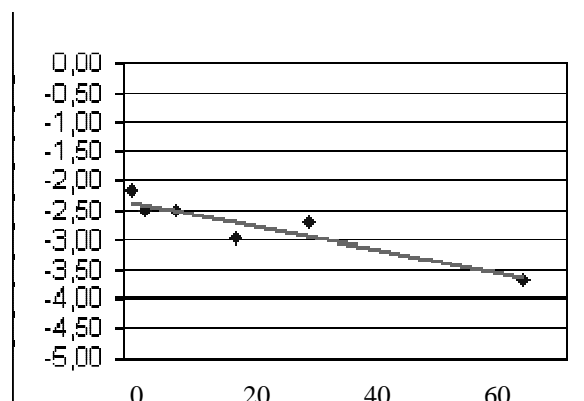
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,024

Ln Co -2,330

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,870

Tiempo de vida medio (días) 28,41

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,940	16,4
3	-2,289	12,1
7	-2,263	11,1
15	-2,501	20,8
25	-2,733	21,7
54	-4,156	86,7

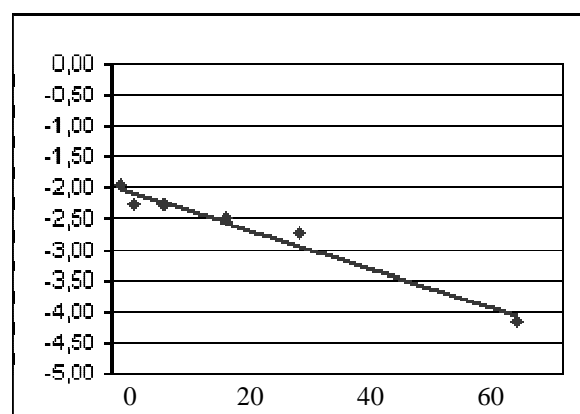
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,039

Ln Co -1,970

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,968

Tiempo de vida medio (días) 17,90

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,530	18,8
3	-2,425	10,4
7	-2,976	26,5
15	-3,236	18,4
25	-3,912	70,7

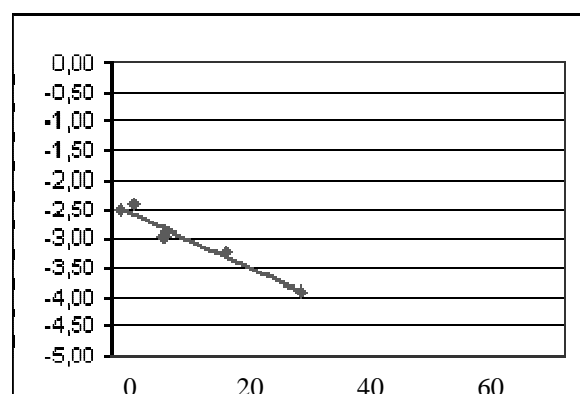
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,060

Ln Co -2,408

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,960

Tiempo de vida medio (días) 11,63



**LAMBDA-CIHALOTRINA****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,978	11,0
3	-2,357	18,2
7	-2,336	11,4
15	-2,765	3,2
25	-2,659	1,4
54	-3,624	30,3

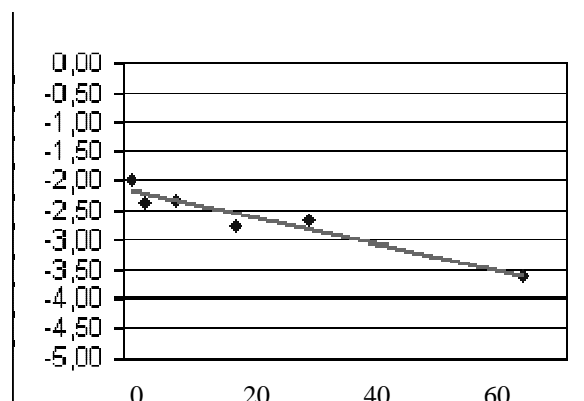
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,027

Ln Co -2,145

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,920

Tiempo de vida medio (días) 25,53

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,808	11,2
3	-2,012	14,3
7	-2,120	28,3
15	-2,303	6,1
25	-2,419	8,1
54	-3,576	6,2

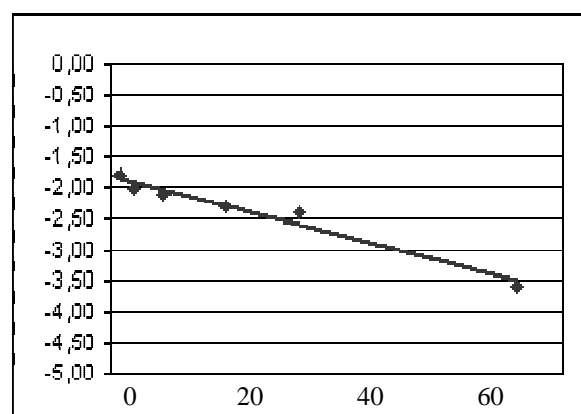
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,031

Ln Co -1,830

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,972

Tiempo de vida medio (días) 22,36

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,645	29,4
3	-2,442	16,3
7	-2,913	25,8
15	-2,882	20,6
25	-3,840	36,2

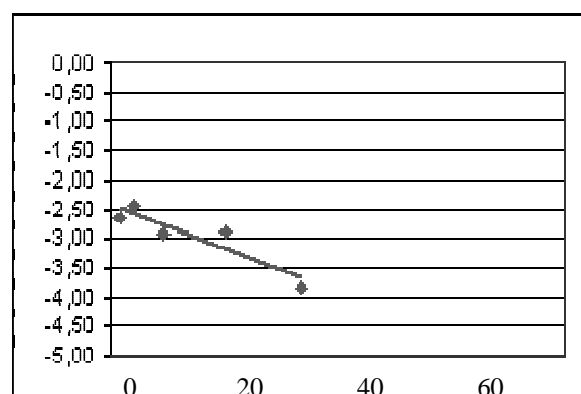
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,050

Ln Co -2,435

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,845

Tiempo de vida medio (días) 13,87





**LINDANO****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,343	11,0
3	-2,534	10,7
7	-2,390	12,5
15	-2,982	9,9
25	-3,147	7,0
54	-4,369	35,6

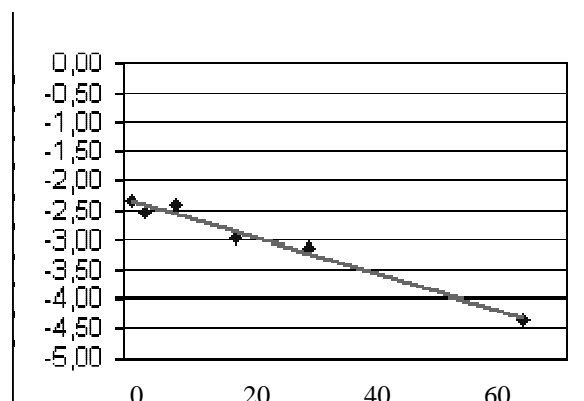
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,038

Ln Co -2,300

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,976

Tiempo de vida medio (días) 18,34

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,002	6,3
3	-2,213	14,2
7	-2,446	20,3
15	-2,547	8,5
54	-4,423	41,7

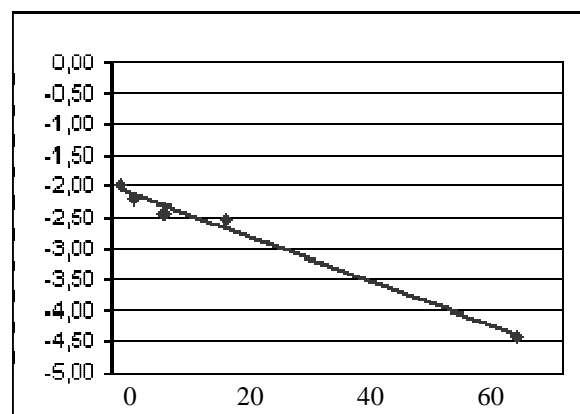
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,044

Ln Co -2,020

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,989

Tiempo de vida medio (días) 15,71

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,688	5,3
3	-2,613	24,7
7	-3,109	25,8
15	-3,963	19,0
25	-4,269	30,3

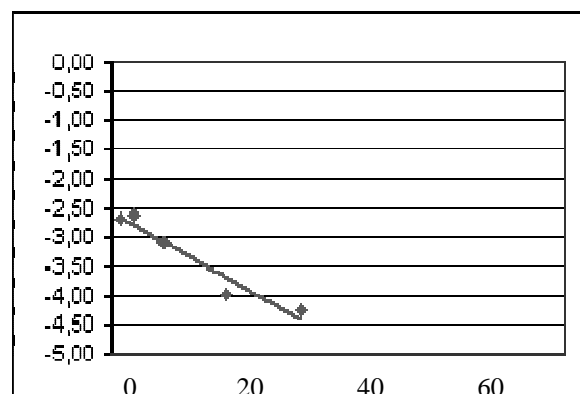
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,074

Ln Co -2,575

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,939

Tiempo de vida medio (días) 9,39

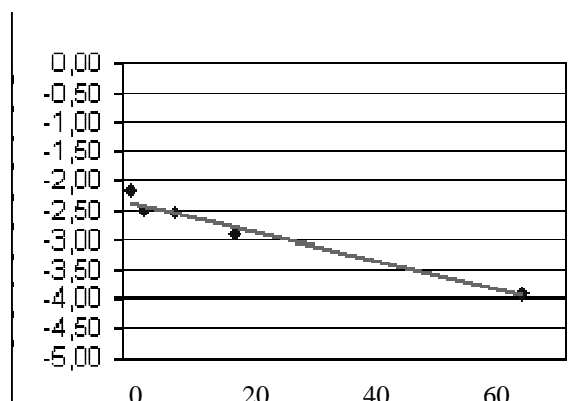


**METRIBUCINA****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,172	17,1
3	-2,501	11,0
7	-2,522	6,4
15	-2,919	8,5
54	-3,912	35,0

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

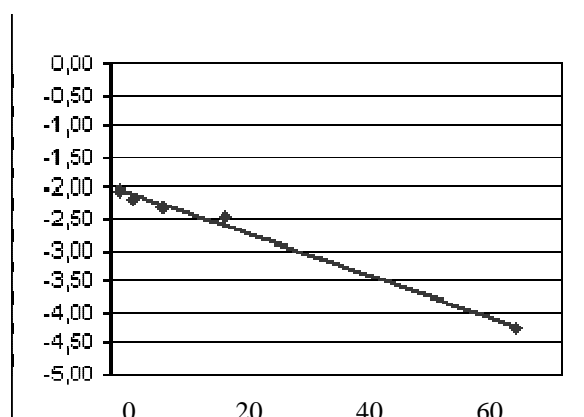
Constante K	0,030
Ln Co	-2,322
Coeficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,965
Tiempo de vida medio (días)	22,96

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,051	4,7
3	-2,186	15,7
7	-2,309	22,3
15	-2,461	1,8
54	-4,269	7,1

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

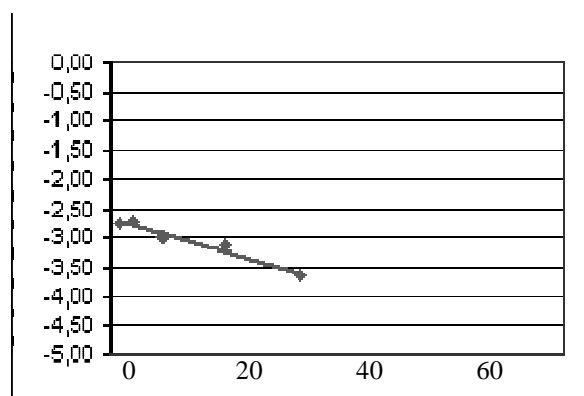
Constante K	0,042
Ln Co	-1,990
Coeficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,991
Tiempo de vida medio (días)	16,68

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,765	1,6
3	-2,723	27,3
7	-2,996	27,1
15	-3,139	18,8
25	-3,650	16,3

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,037
Ln Co	-2,675
Coeficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,962
Tiempo de vida medio (días)	18,65



**OXIFLUORFEN****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,053	3,1
3	-2,354	11,1
7	-2,293	4,5
15	-2,770	4,0
54	-3,895	37,6

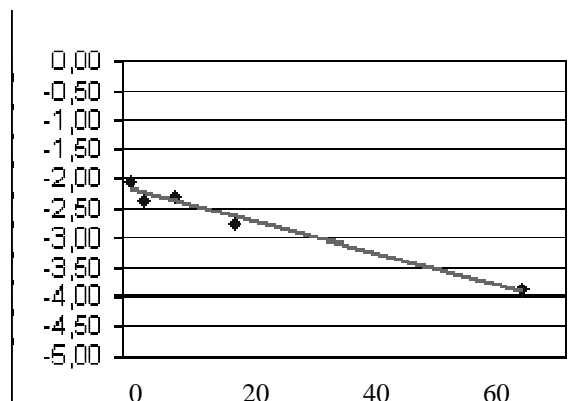
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,033

Ln Co -2,146

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,975

Tiempo de vida medio (días) 21,05

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,871	6,8
3	-2,012	14,5
7	-2,020	16,2
15	-2,201	1,4
25	-2,636	12,7
54	-3,895	5,7

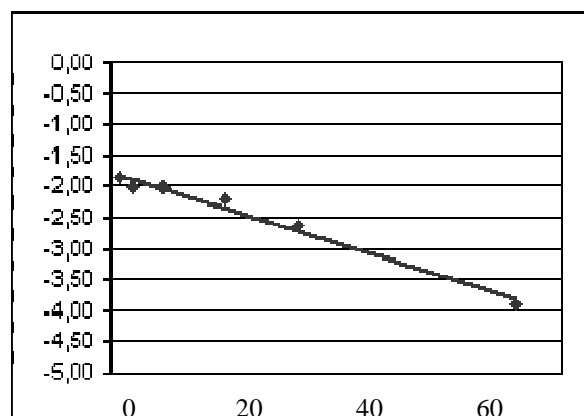
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,038

Ln Co -1,777

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,982

Tiempo de vida medio (días) 18,32

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,739	15,3
3	-2,560	27,4
7	-2,775	24,9
15	-3,072	19,3
25	-3,669	47,1

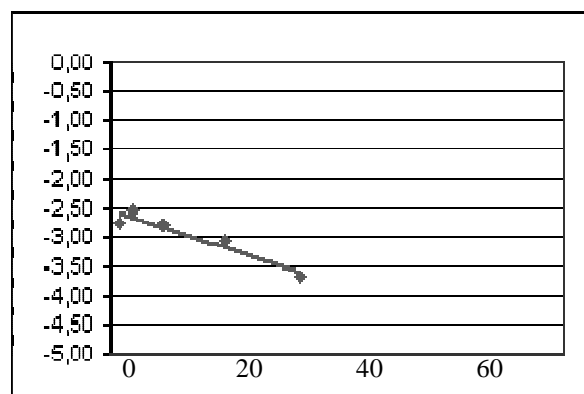
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,043

Ln Co -2,529

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,928

Tiempo de vida medio (días) 16,29



**PARATION-ETILO****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,148	10,5
3	-2,586	14,1
7	-2,379	8,7
15	-2,708	15,2
54	-4,017	25,5

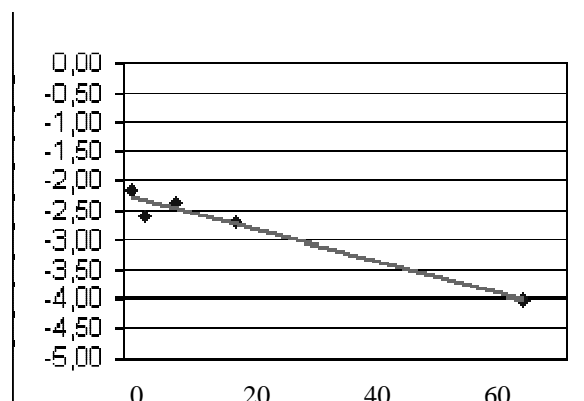
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,033

Ln Co -2,245

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,960

Tiempo de vida medio (días) 21,23

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,030	1,9
3	-2,210	20,1
7	-2,204	21,0
15	-2,263	9,2
25	-2,944	10,8
54	-4,245	4,0

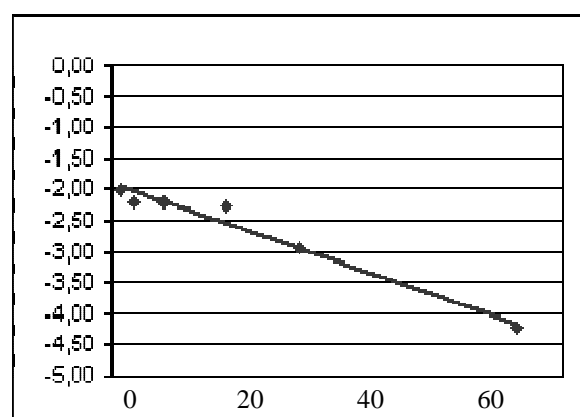
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,042

Ln Co -1,921

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,967

Tiempo de vida medio (días) 16,66

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,613	5,2
3	-2,726	20,5
7	-2,925	25,4
15	-3,253	9,8
25	-3,631	18,7

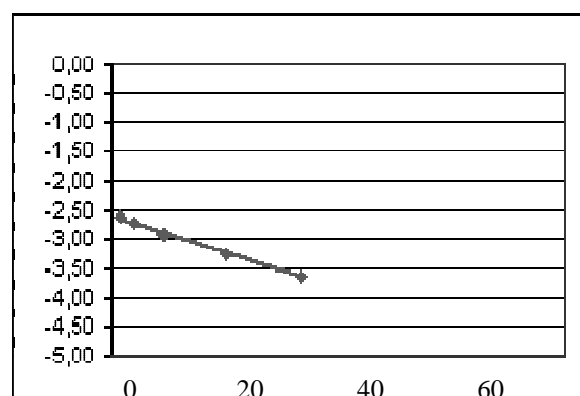
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,042

Ln Co -2,601

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,996

Tiempo de vida medio (días) 16,51



**PENDIMETALINA****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,157	7,8
3	-2,430	14,5
7	-2,350	12,2
15	-2,876	5,4
25	-2,640	0,8
54	-3,758	34,4

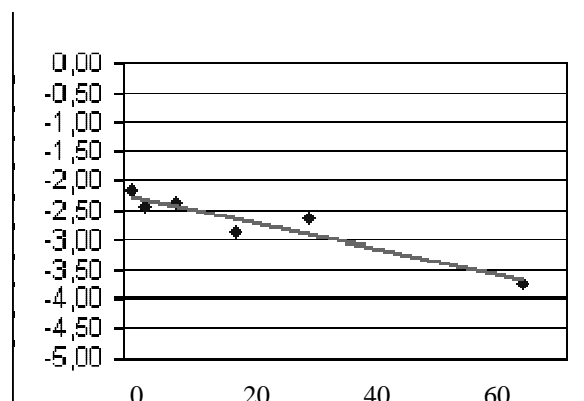
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,027

Ln Co -2,224

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,901

Tiempo de vida medio (días) 25,39

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,943	5,0
3	-2,074	15,4
7	-2,096	24,9
15	-2,283	1,7
25	-2,590	6,1
54	-3,758	17,8

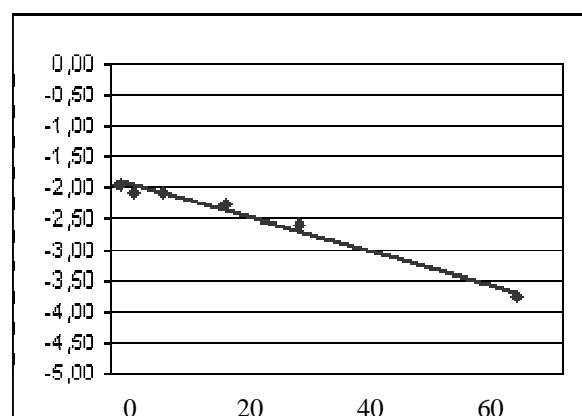
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,034

Ln Co -1,869

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,982

Tiempo de vida medio (días) 20,64

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,655	5,7
3	-2,678	22,2
7	-2,937	26,6
15	-3,051	15,6
25	-3,840	42,8

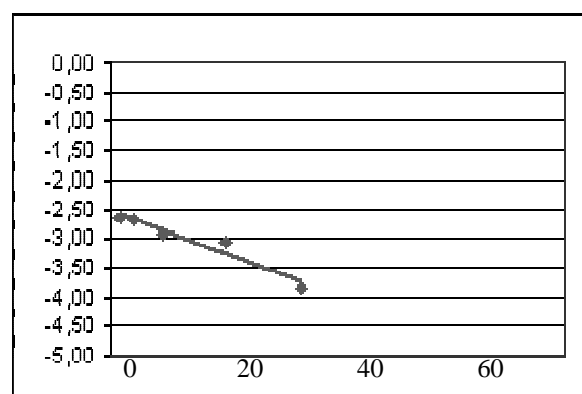
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,047

Ln Co -2,550

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,934

Tiempo de vida medio (días) 14,68



**PERMETRINA****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,213	10,7
3	-2,581	14,6
7	-2,555	12,9
15	-2,859	4,0
25	-2,703	4,5
54	-3,485	27,7

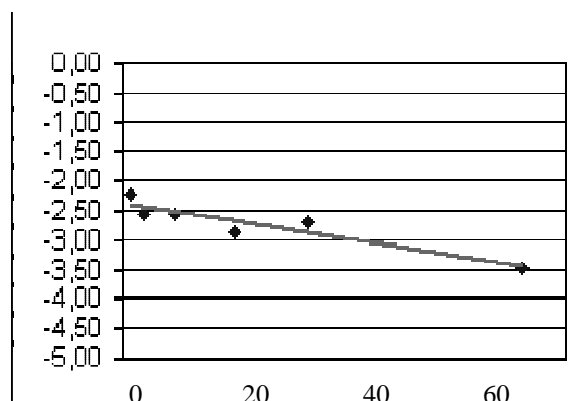
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,020

Ln Co -2,385

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,868

Tiempo de vida medio (días) **34,85**

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,064	5,7
3	-2,192	7,0
7	-2,210	20,1
15	-2,260	3,6
25	-2,703	6,5
54	-3,288	18,2

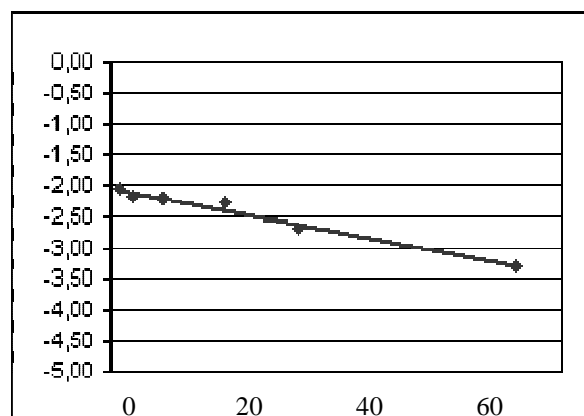
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,023

Ln Co -2,051

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,972

Tiempo de vida medio (días) **30,22**

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,683	19,1
3	-2,688	22,8
7	-2,989	22,9
15	-3,315	23,7
25	-3,817	25,7

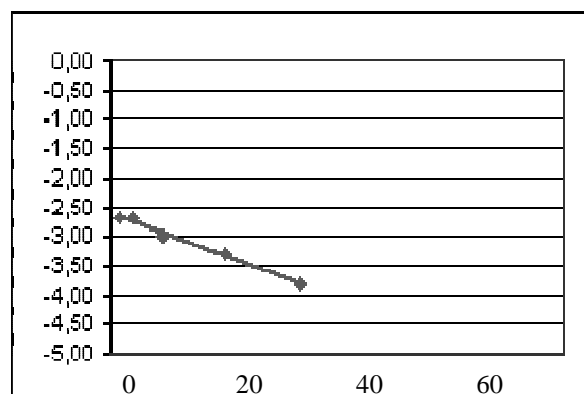
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,048

Ln Co -2,605

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,992

Tiempo de vida medio (días) **14,34**



**PIRIDABEN****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,048	6,6
3	-2,393	13,4
7	-2,216	5,5
15	-2,547	6,0
54	-3,576	41,2

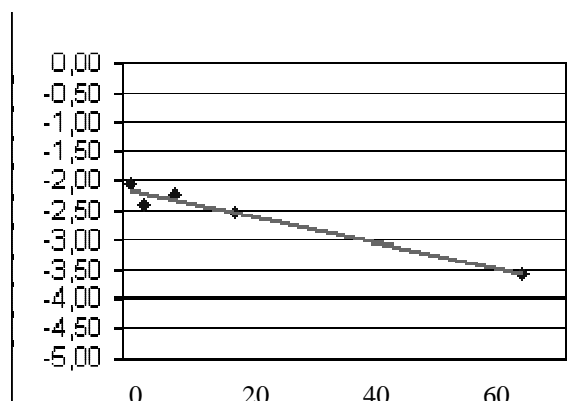
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,027

Ln Co -2,126

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,961

Tiempo de vida medio (días) 25,82

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,968	8,1
3	-2,101	20,9
7	-2,043	16,2
15	-2,098	5,3
25	-2,497	8,6
54	-3,689	6,9

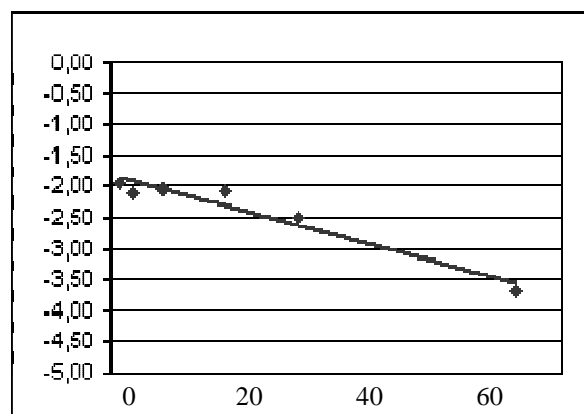
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,032

Ln Co -1,838

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,944

Tiempo de vida medio (días) 21,62

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,481	12,0
3	-2,822	8,3
7	-2,825	26,8
15	-3,051	26,6
25	-3,594	23,1

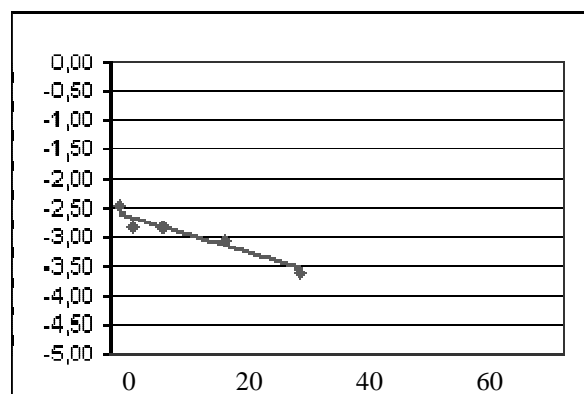
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,040

Ln Co -2,544

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,931

Tiempo de vida medio (días) 17,22



**PIRIMIFOS-METILO****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,183	5,7
3	-2,457	11,1
7	-2,390	11,7
15	-2,865	4,6
25	-2,770	1,8
54	-3,929	29,8

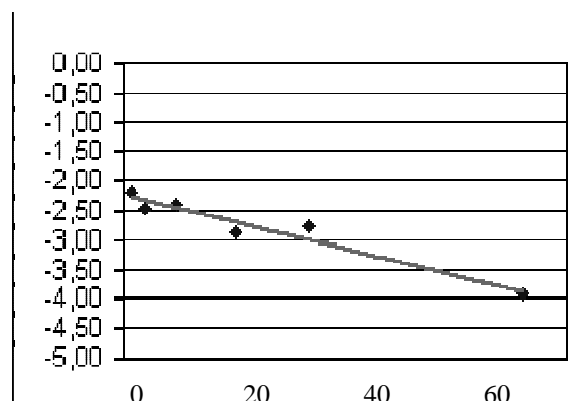
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,030

Ln Co -2,235

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,943

Tiempo de vida medio (días) **22,86**

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,993	5,3
3	-2,192	16,6
7	-2,087	22,5
15	-2,427	3,5
25	-2,650	4,1
54	-4,343	42,8

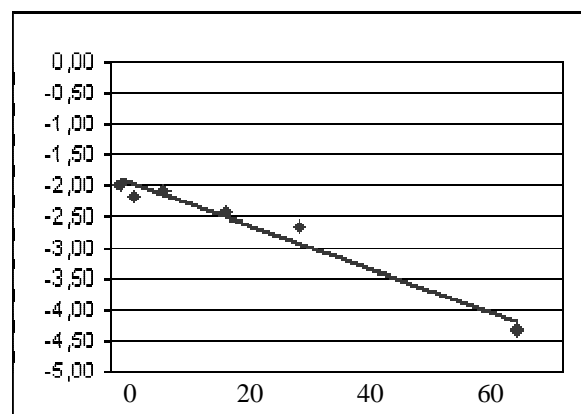
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,043

Ln Co -1,860

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,957

Tiempo de vida medio (días) **16,07**

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,744	25,2
3	-2,819	25,7
7	-2,900	23,6
15	-3,094	18,4
25	-3,840	29,6
54	-4,656	52,1

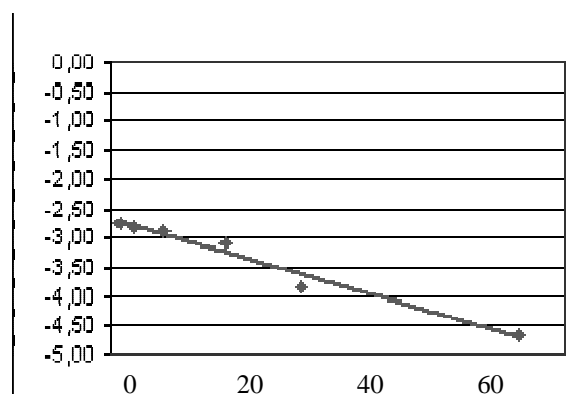
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,037

Ln Co -2,687

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,973

Tiempo de vida medio (días) **18,51**





**PIRIMETANIL****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Media	DSR
1	-2,174	11,7
3	-2,555	9,7
7	-2,469	8,9
15	-2,882	3,6
25	-2,678	9,9
54	-4,423	46,4

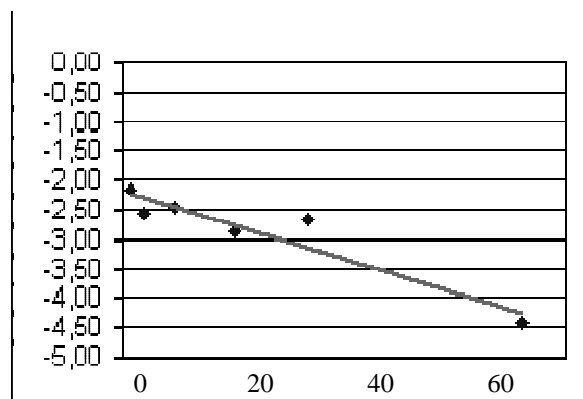
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,038

Ln Co -2,199

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,898

Tiempo de vida medio (días) 18,26

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Media	DSR
1	-2,020	5,5
3	-2,296	13,5
7	-2,238	25,7
15	-2,645	15,7
25	-2,825	6,8
54	-5,116	33,3

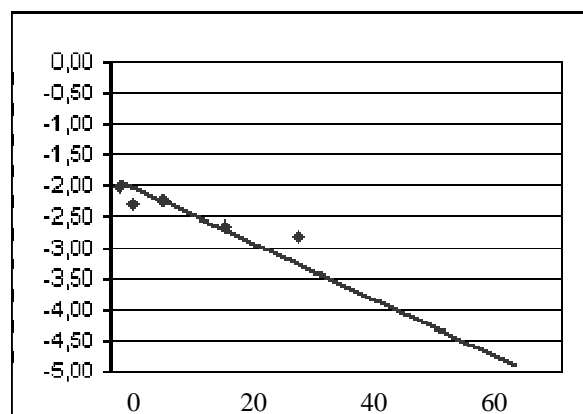
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,056

Ln Co -1,878

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,950

Tiempo de vida medio (días) 12,39

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Media	DSR
1	-2,749	12,8
3	-2,427	9,2
7	-2,669	15,0
15	-2,913	14,1
25	-3,182	5,1
54	-6,908	#¡DIV/0!

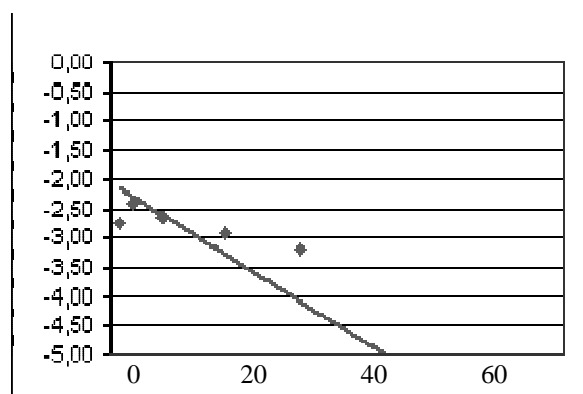
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,081

Ln Co -2,064

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,892

Tiempo de vida medio (días) 8,60



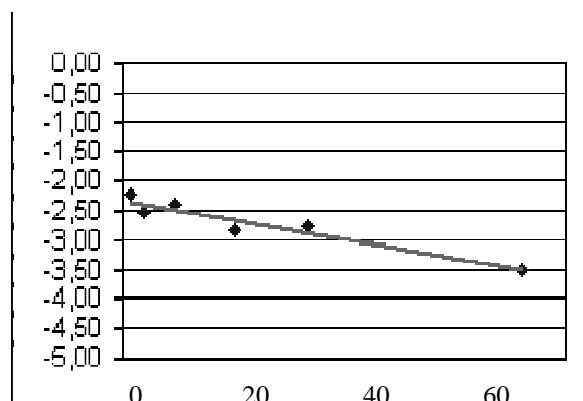
## PIRIPROXIFEN

### DEGRADACION NARANJA ABIERTO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,229	12,7
3	-2,538	23,1
7	-2,382	13,6
15	-2,836	26,4
25	-2,775	15,2
54	-3,529	22,7

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,022
Ln Co	-2,328
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,917
Tiempo de vida medio (días)	31,35

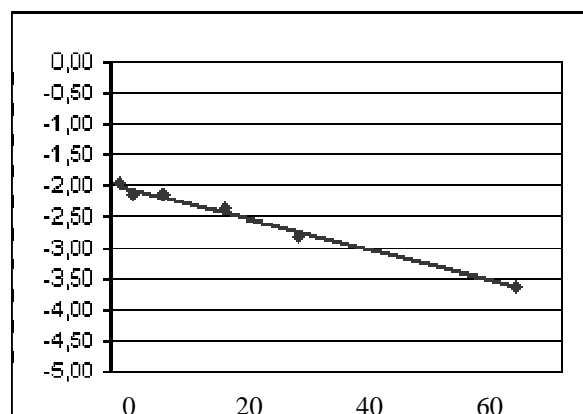


### DEGRADACION CASCARA ABIERTO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,954	13,3
3	-2,163	8,3
7	-2,146	29,0
15	-2,375	18,0
25	-2,825	23,9
54	-3,612	44,9

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,031
Ln Co	-1,976
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,987
Tiempo de vida medio (días)	22,60

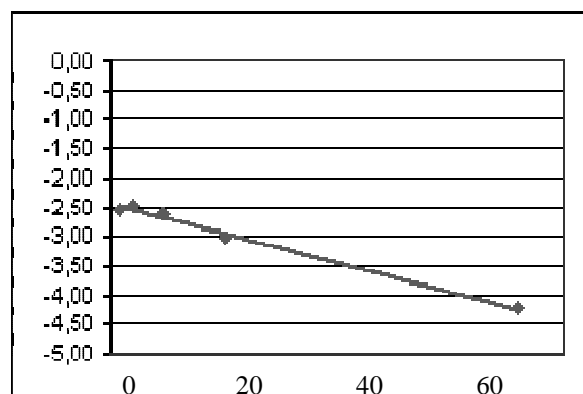


### DEGRADACION ZUMO ABIERTO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,538	20,8
3	-2,471	5,9
7	-2,604	19,1
15	-3,016	24,7
54	-4,234	63,4

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,033
Ln Co	-2,437
Coefficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,991
Tiempo de vida medio (días)	20,72

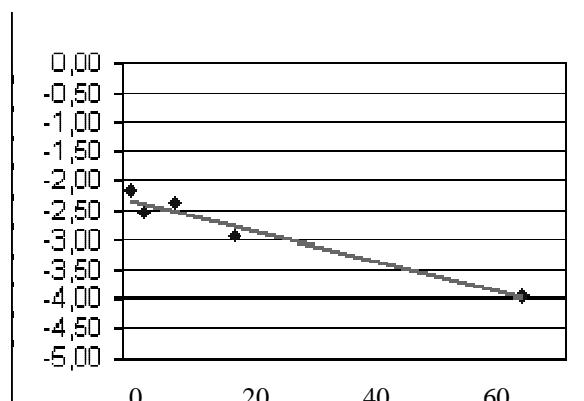


**PROCIMIDONA****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,154	2,3
3	-2,530	12,2
7	-2,375	12,1
15	-2,950	5,8
54	-3,946	41,5

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

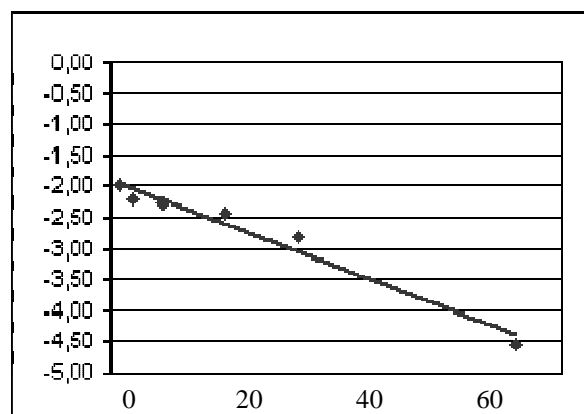
Constante K	0,031
Ln Co	-2,288
Coeficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,948
Tiempo de vida medio (días)	<b>22,03</b>

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,981	3,8
3	-2,207	19,9
7	-2,280	26,2
15	-2,442	11,0
25	-2,819	12,6
54	-4,541	19,5

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

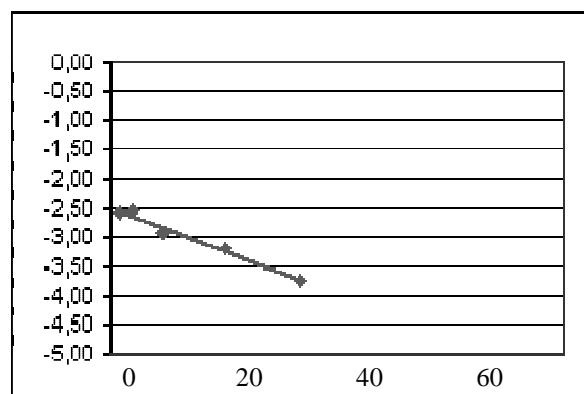
Constante K	0,046
Ln Co	-1,900
Coeficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,970
Tiempo de vida medio (días)	<b>14,95</b>

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,573	5,9
3	-2,551	23,1
7	-2,913	20,3
15	-3,206	26,2
25	-3,730	17,7

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,049
Ln Co	-2,490
Coeficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,984
Tiempo de vida medio (días)	<b>14,01</b>



**PROPARGITA****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,189	7,6
3	-2,608	9,5
7	-2,323	11,4
15	-2,770	6,0
54	-4,135	10,8

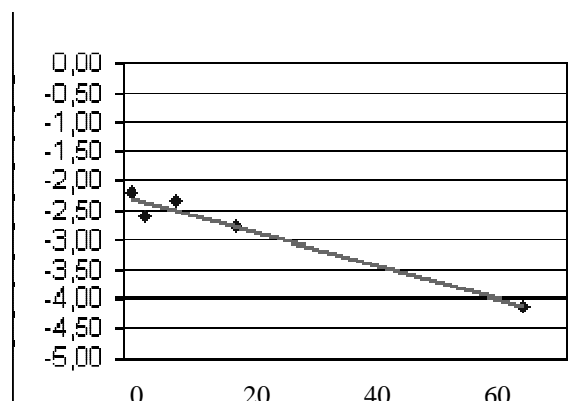
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,035

Ln Co -2,249

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,958

Tiempo de vida medio (días) 19,95

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,906	5,8
3	-2,160	16,6
7	-2,015	23,1
15	-2,244	12,0
25	-2,696	3,1
54	-3,895	61,5

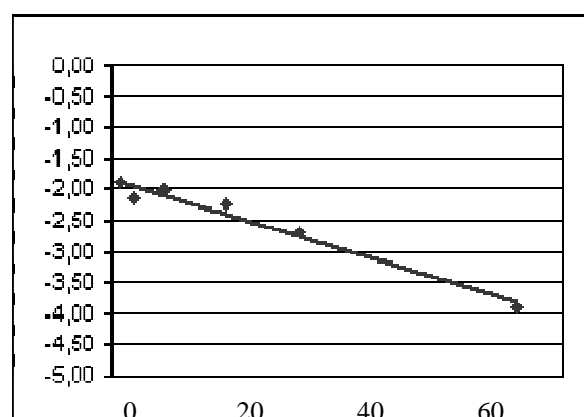
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,037

Ln Co -1,844

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,970

Tiempo de vida medio (días) 18,91

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,547	6,4
3	-2,759	20,5
7	-2,813	21,9
15	-3,787	14,2
25	-3,937	47,1

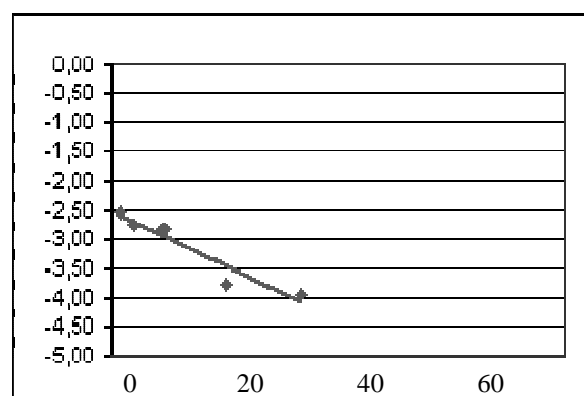
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,062

Ln Co -2,535

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,907

Tiempo de vida medio (días) 11,16



**PROPIZAMIDA****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,232	10,3
3	-2,526	9,8
7	-2,465	6,2
15	-3,016	7,4
25	-2,871	3,7
54	-4,317	42,6

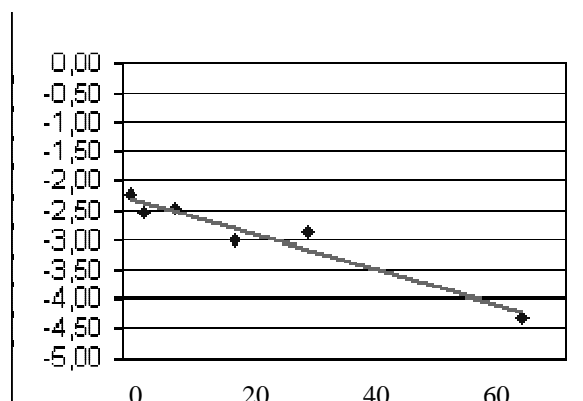
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,036

Ln Co -2,268

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,938

Tiempo de vida medio (días) 19,07

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,025	12,0
3	-2,299	16,1
7	-2,340	19,7
15	-2,770	18,9
25	-2,876	2,7
54	-4,639	11,9

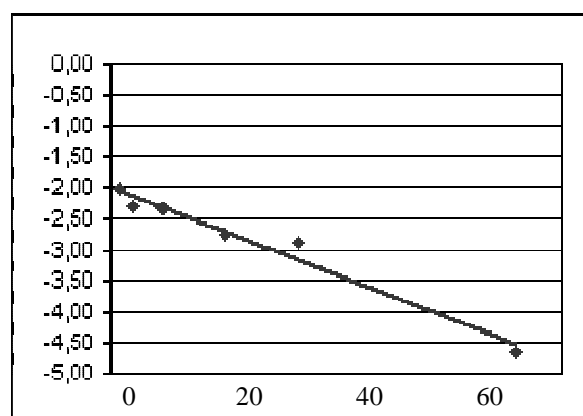
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,047

Ln Co -2,009

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,971

Tiempo de vida medio (días) 14,87

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,573	3,3
3	-2,622	8,3
7	-2,871	25,1
15	-3,009	17,2
25	-3,523	12,0
54	-3,887	24,1

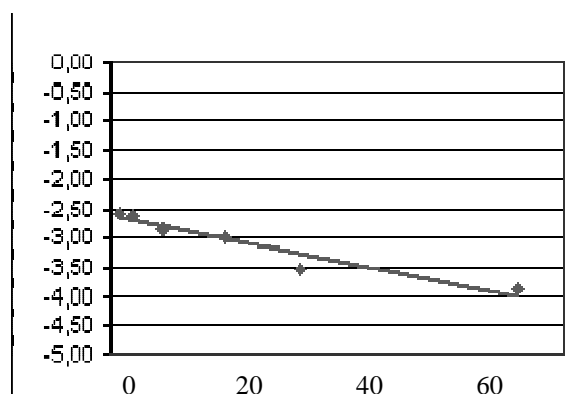
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,025

Ln Co -2,639

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,929

Tiempo de vida medio (días) 27,45



**PROSULFOCARB****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,183	11,6
3	-2,530	8,4
7	-2,419	10,1
15	-2,865	1,8
25	-2,599	4,1
54	-3,730	31,5

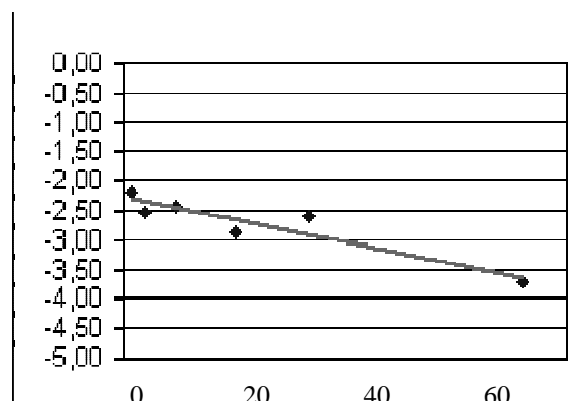
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,025

Ln Co -2,278

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,868

Tiempo de vida medio (días) 27,36

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,993	4,3
3	-2,223	14,4
7	-2,140	20,0
15	-2,390	1,7
25	-2,368	6,3
54	-3,912	17,3

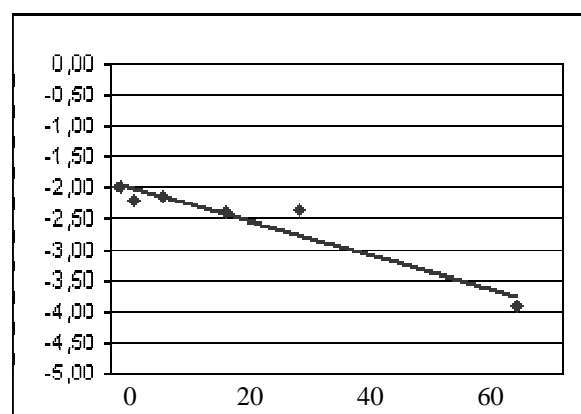
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,034

Ln Co -1,914

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,908

Tiempo de vida medio (días) 20,56

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,613	10,3
3	-2,581	22,8
7	-2,882	20,6
15	-3,154	25,7
25	-3,730	35,4

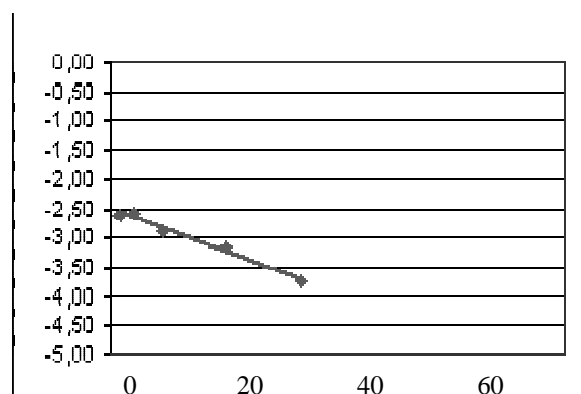
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,048

Ln Co -2,507

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,983

Tiempo de vida medio (días) 14,57

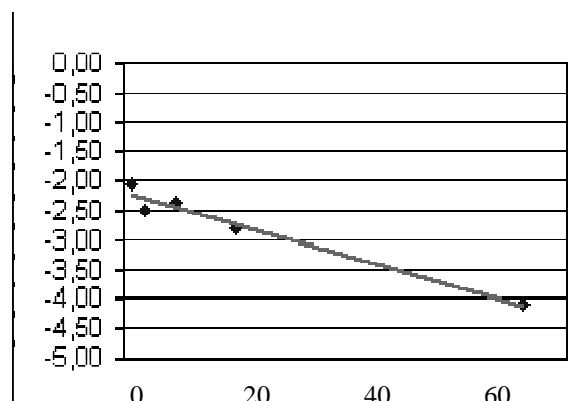


**QUINALFOS****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,064	7,0
3	-2,493	6,7
7	-2,379	11,0
15	-2,791	0,9
54	-4,094	39,9

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

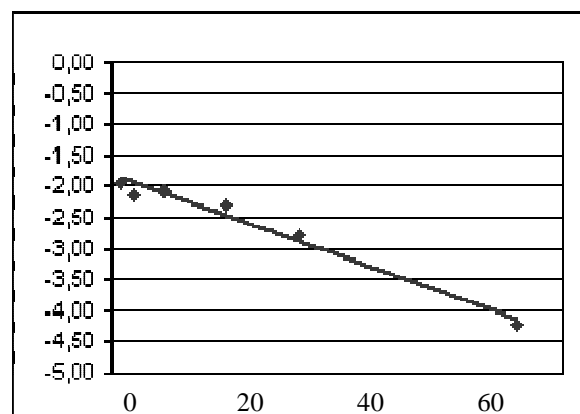
Constante K	0,035
Ln Co	-2,197
Coeficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,971
Tiempo de vida medio (días)	19,56

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,947	7,5
3	-2,131	19,0
7	-2,071	28,2
15	-2,309	12,6
25	-2,786	12,3
54	-4,245	28,2

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

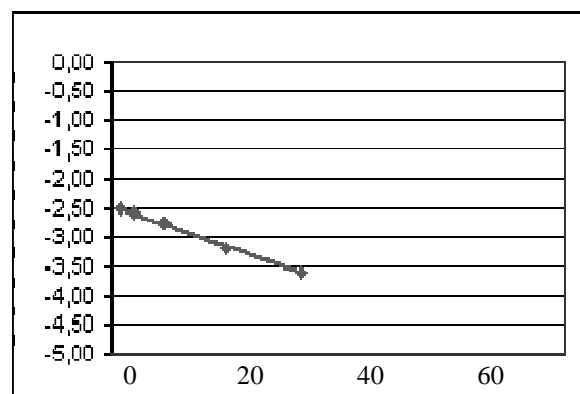
Constante K	0,043
Ln Co	-1,831
Coeficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,976
Tiempo de vida medio (días)	16,15

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,526	14,4
3	-2,595	27,6
7	-2,754	23,6
15	-3,186	17,5
25	-3,612	31,4

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K	0,046
Ln Co	-2,462
Coeficiente de correlación r <sup>2</sup>	0,997
Tiempo de vida medio (días)	14,96



**TAU-FLUVALINATO****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,263	12,0
3	-2,543	10,8
7	-2,408	8,8
15	-2,925	4,3
54	-4,055	21,8

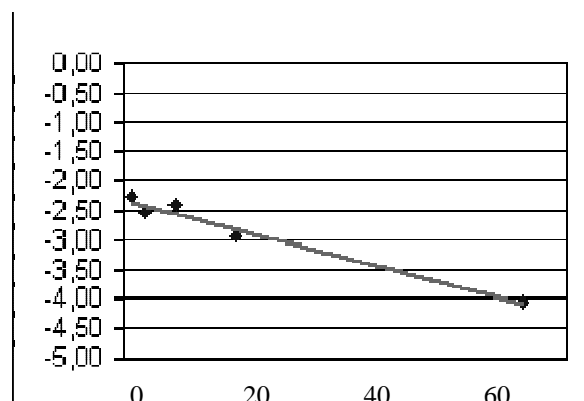
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,033

Ln Co -2,318

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,973

Tiempo de vida medio (días) 21,30

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,163	6,1
3	-2,146	14,8
7	-2,106	21,5
15	-2,280	3,0
25	-3,072	15,3
54	-3,730	39,7

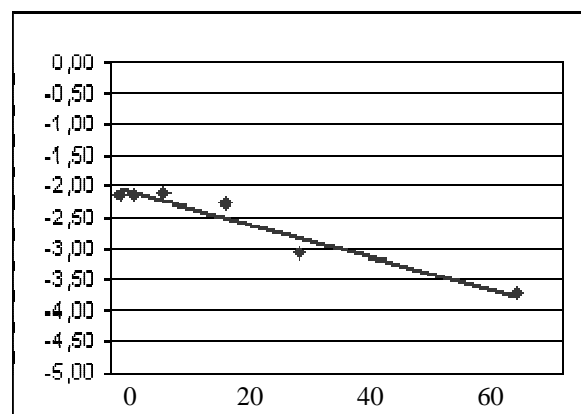
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,032

Ln Co -2,014

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,936

Tiempo de vida medio (días) 21,34

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,786	2,5
3	-2,551	18,1
7	-3,002	25,9
15	-4,017	14,7
25	-3,937	39,9

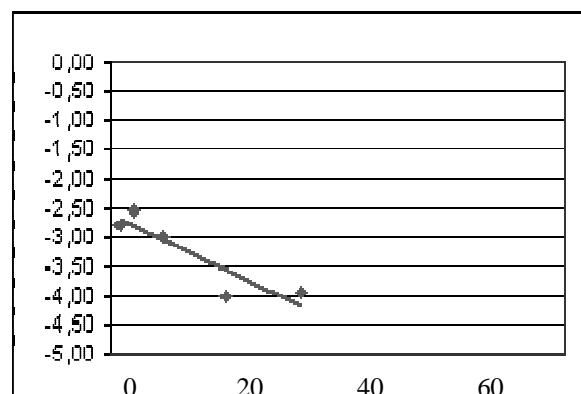
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,062

Ln Co -2,631

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,808

Tiempo de vida medio (días) 11,25





**TEBUFEMPIRAD****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,174	12,7
3	-2,573	6,5
7	-2,560	14,3
15	-2,669	8,8
54	-3,716	24,8

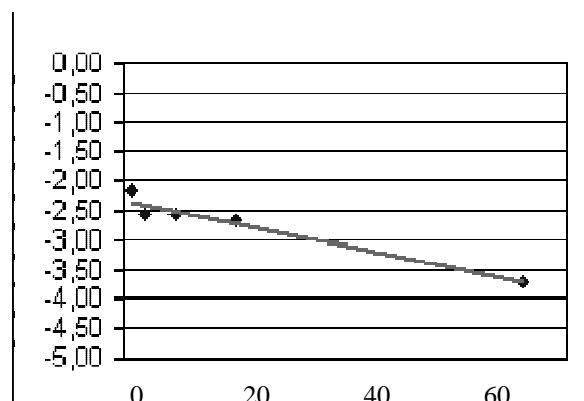
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,026

Ln Co -2,326

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,952

Tiempo de vida medio (días) 26,92

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,010	15,1
3	-2,216	15,7
7	-2,148	6,5
15	-2,216	20,1
25	-2,726	9,7
54	-3,879	18,3

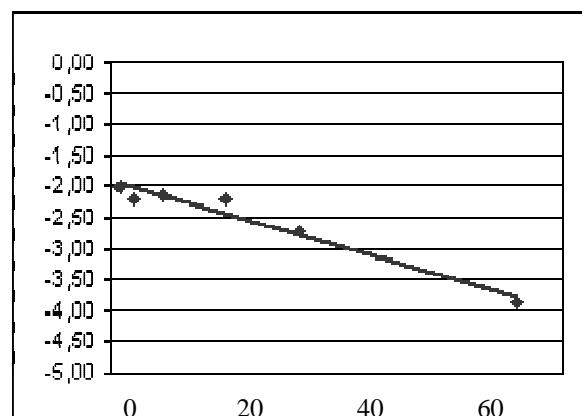
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,035

Ln Co -1,928

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,959

Tiempo de vida medio (días) 20,07

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,599	9,0
3	-2,501	29,0
7	-2,913	27,9
15	-3,094	14,7
25	-3,558	37,2

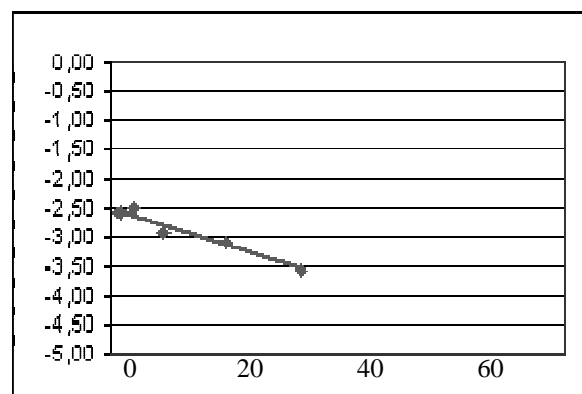
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,042

Ln Co -2,506

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,952

Tiempo de vida medio (días) 16,57



## TETRADIFON

### DEGRADACION NARANJA ABIERTO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,192	6,1
3	-2,481	12,1
7	-2,434	15,5
15	-2,894	6,8
54	-3,863	31,2

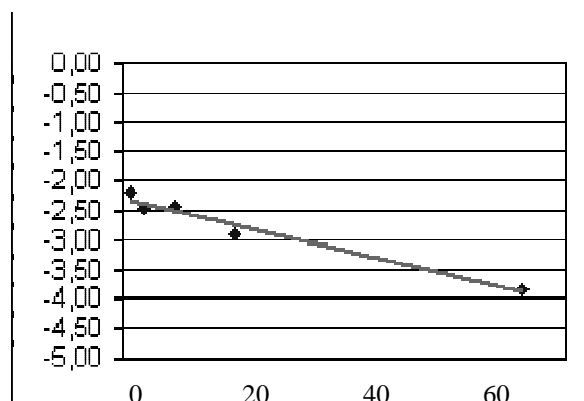
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,030

Ln Co -2,299

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,968

Tiempo de vida medio (días) 23,40



### DEGRADACION CASCARA ABIERTO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,978	5,5
3	-2,204	12,3
7	-2,134	23,2
15	-2,379	4,5
25	-2,947	17,5
54	-3,912	10,0

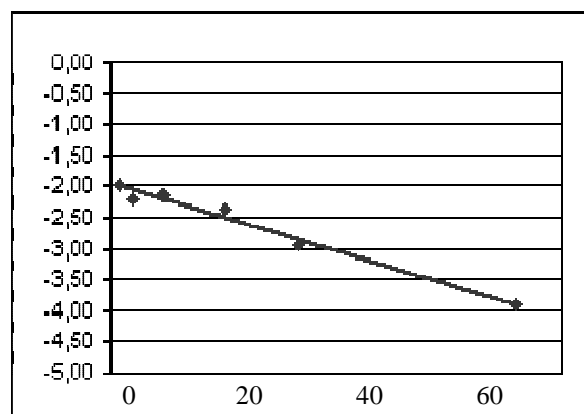
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,036

Ln Co -1,959

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,982

Tiempo de vida medio (días) 19,15



### DEGRADACION ZUMO ABIERTO

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,595	6,6
3	-2,659	28,5
7	-2,894	23,9
15	-3,270	17,3
25	-3,887	37,9

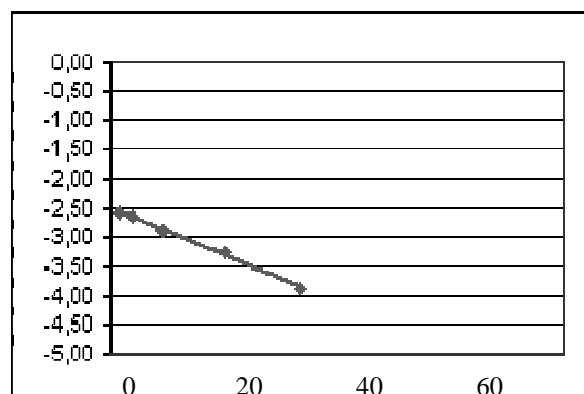
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,054

Ln Co -2,512

Coeficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,996

Tiempo de vida medio (días) 12,86



**VINCLOZOLINA****DEGRADACION NARANJA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,323	3,1
3	-2,595	8,2
7	-2,361	9,1
15	-2,853	7,0
54	-3,895	39,8

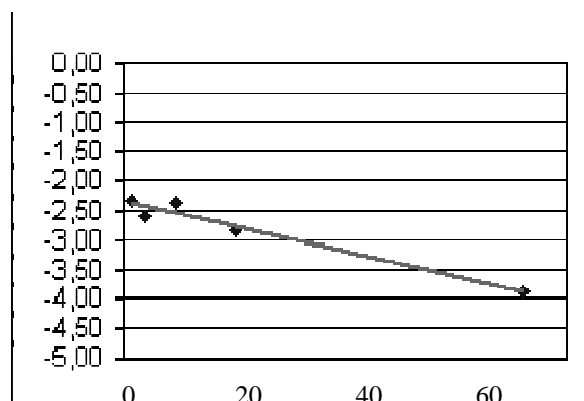
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,029

Ln Co -2,344

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,958

Tiempo de vida medio (días) 24,04

**DEGRADACION CASCARA ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-1,938	3,5
3	-2,309	14,7
7	-2,257	25,1
15	-2,390	6,4
25	-2,718	6,1
54	-4,269	12,4

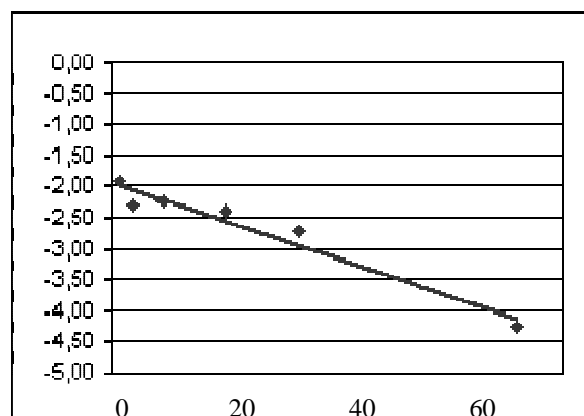
$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,041

Ln Co -1,933

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,953

Tiempo de vida medio (días) 17,00

**DEGRADACION ZUMO ABIERTO**

Días	Ln (C)	%DSR
1	-2,613	6,7
3	-2,664	29,4
7	-2,937	19,1
15	-3,116	18,8
25	-3,689	28,3

$$\ln(C) = \ln(C_0) - Kt$$

Constante K 0,044

Ln Co -2,560

Coefficiente de correlación r<sup>2</sup> 0,977

Tiempo de vida medio (días) 15,91

